

SÉRIE A, N° 211

N° D'ORDRE

235

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

C. NEYRON

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE PRINCIPE FERMENTESCIBLE DES TUBERCULES D'ASPHODÈLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **24 OCT 1930** devant la Commission d'Examen.

MM. GABRIEL BERTRAND, *Président.*

P. PORTIER

R. COMBES.

} *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE A. MARETHEUX ET L. PACTAT

1, RUE CASSETTE, 1

1930

SÉRIE A, N° 211

N° D'ORDRE

235

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

C. NEYRON

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE PRINCIPE FERMENTESCIBLE DES TUBERCULES D'ASPHODÈLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1930 devant la Commission d'Examen.

MM. GABRIËL BERTRAND. *Président.*

P. PORTIER } *Examineurs.*
R. COMBES. }

PARIS

IMPRIMERIE A. MARETHEUX ET L. PACTAT

1, RUE CASSETTE, 1

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires. . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. }
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HEROUARD.



EMILE PICARD. . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET. . . . Électrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie.
P. PAINLEVÉ. . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND. Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
EMILE BOREL. . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
JEAN PERRIN. . . . Chimie physique.
RÉMY PERRIER. . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM. . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN. . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE. . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT. . . . Théorie des fonctions et théorie des trans-
formations.

Professeurs }
A. COTTON. . . . Physique générale.
J. DRACH. . . . Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY. . . Physique.
CHARLES PÉREZ. . . Zoologie.
LÉON BERTRAND . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU. . . . Théories chimiques.
E. RABAUD. . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
É. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD. . Botanique.
PAUL MONTEL. . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT. . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE. . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD. . . . Géographie physique et géographie dynam.
EUGÈNE BLOCH . . Physique théorique et physique céleste.
HENRI VILLAT. . . Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN . Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
E. ESCLANGEN. . . Astronomie.

E. PÉCHARD. . . . Chimie (Enst P. C. N.).
M. GUICHARD. . . Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
G. MAUGUIN. . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM. . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . Pétrographie.
A. DEREIMS. . . . Géologie.
A. DENJOY. . . . Calcul différentiel et intégral.
H. BÉNARD Physique (P. C. N.).
E. DARMOIS. . . . Physique.
G. BRUHAT Physique.
H. MOUTON Chimie physique.

L. JOLEAUD. . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
F. PICARD. . . . Zoologie (Evolution des
êtres organisés).
ROBERT-LÉVY. . . Zoologie.
L. DUNOYER. . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE . . . Radioactivité.
M. FRECHET. . . . Calcul des Probabilités
et Physiques mathématiques.

Secrétaire. A. PACAUD.

INTRODUCTION

Le titre donné à ce travail est destiné à rappeler que les premières recherches sur la composition chimique des tubercules d'Asphodèle ont eu pour objet l'étude et l'utilisation de la fermentation alcoolique de ces tubercules. Elles datent du milieu du dernier siècle. Certes, l'Asphodèle avait, de toute antiquité, attiré l'attention; mais les renseignements que l'on peut glaner dans les compilations grecques, latines ou arabes se réduisent à des recettes où l'Asphodèle joue le rôle de drogue. Les rassembler est affaire d'érudit plutôt que de chimiste ou de botaniste : nous les laisserons de côté. Il n'en va pas de même des tentatives relativement récentes (1854), dont on relève la trace dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences sous les noms de ROGUIN [1] et de CLERGET [2] et dans le *Journal de Chimie médicale, de Pharmacie et de Toxicologie*, sous le nom de CHEVALIER [3].

Le travail de ROGUIN, qu'il a fallu exhumer des Archives de l'Institut, parce qu'on ne l'avait pas jugé digne sans doute de figurer aux Comptes rendus, contient cependant des observations exactes, distingue nettement de l'inuline le principe immédiat inconnu que l'auteur nomme asphodéline, et auquel il assigne un pouvoir rotatoire égal à zéro (¹).

A la même époque, CLERGET annonce des recherches qui « ont pour objet d'isoler et de définir le principe fermentescible et producteur d'alcool dans l'Asphodèle » et dont il fixe également à zéro le pouvoir rotatoire (pour des tubercules récoltés en mai).

Il a été impossible de retrouver la trace de ces recherches, non plus que de celles de CHEVALIER.

La question ne sera reprise de différents côtés que beaucoup plus tard, sous l'influence, semble-t-il, et avec les ressources des études de CH. TANRET. CHEVASTELON (1895) consacre à l'inuline d'Asphodèle une

1. Je tiens à remercier M. le Professeur G. BERTRAND et le R. P. BERLOTY, grâce auxquels j'ai pu fixer ce point de bibliographie et avoir également la certitude que CLERGET n'avait pas poursuivi ses recherches.

brève mention dans sa thèse sur les inulines solubles [4] et la rapproche de celle de l'Ail ($[\alpha]_D = -39^\circ$).

RIVIÈRE et BAILHACHE (1895) ne disent rien de la composition chimique des tubercules et se limitent au côté industriel de leur fermentation [5]. LAFONT (1905), dans une thèse de pharmacie [6], donne une description et une analyse chimique détaillée de l'*Asphodelus ramosus* L. ; il étudie assez longuement les conditions de la fermentation alcoolique des tubercules et en fixe le rendement qu'il juge médiocre. Mais ses conclusions relatives à la nature du principe fermentescible (tubercules récoltés en février) sont malheureusement inexactes, et son procédé d'évaluation du pouvoir rotatoire d'ailleurs incorrect, car il ne fait état pour le calculer, avant inversion, que du réducteur préformé et non du réducteur total.

COUVREUR (1918) croit avoir affaire à l'inulénine [7] qui, d'après lui, constitue les raphides très abondants dans le tubercule et dans le rhizome : ces raphides sont en réalité de l'oxalate de calcium.

LECLERC DU SABLON [8] y voyait de la dextrine : « Les tubercules en état de repos en contiennent, dit-il, de 15 à 20 % et quelquefois plus. »

Enfin SARVINI (1910) l'identifie à l'inuline ; il lui attribue un pouvoir rotatoire de -35° et prétend que les solutions aqueuses précipitent par l'hydrate de baryum. Il note la formation dans le jus concentré de granulations sphéroïdales, ce qui est exact, mais conteste à tort les conclusions d'un travail de PANTANELLI qui signalait, dans les tubercules, la présence de saccharose [9].

Au terme de cette enquête, à laquelle n'ajouteraient rien les autres mémoires cités dans WEHMER [10] ou dans CZAPECK [11], nous trouvons donc ceci :

1° Un procédé d'obtention de l'alcool par fermentation, procédé aujourd'hui délaissé, mais qui mériterait peut-être d'être repris sur des bases nouvelles ;

2° Des affirmations tout à fait discordantes sur la nature et les propriétés de la substance — disons du principe pour ne préjuger de rien — aux dépens duquel, directement ou indirectement, cet alcool peut être engendré.

Tous les auteurs s'accordent cependant sur la définition donnée par DORVAULT [12] : « Inuline particulière très soluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool », non précipitable par le sous-acétate de plomb, lévogyre et facilement transformée par hydrolyse acide en un mélange de sucres encore plus lévogyre où le lévulose doit prédominer.

L'absence d'amidon, signalée par GREENISH [13], est également reconnue de tous. On ne le trouve dans aucune partie de la plante.

Il est facile de constater que le contenu des tubercules présente, au cours d'une année, des variations extrêmement importantes. Ayant soumis les résultats de ce premier travail d'exploration à M. l'abbé

H. COLIN, il m'a encouragé à le poursuivre dans le détail et à tenter ce que CLERGET mettait à son programme il y a plus d'un demi-siècle. Qu'il veuille bien agréer ici mes remerciements pour l'accueil qu'il m'a fait dans son laboratoire et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer lorsque j'ai dû, dans mon propre laboratoire de la Faculté de Médecine de Beyrouth, continuer ces recherches.

J'exprime ma respectueuse gratitude à M. le professeur G. BERTRAND qui a bien voulu examiner cette thèse et accepter d'en présider la soutenance.

Je remercie également M. le professeur E. PERROT pour les encouragements qu'il m'a donnés et pour la part généreuse qu'il a bien voulu prendre à la publication de ces pages.

Je remercie enfin tous ceux — et je les prie de se contenter de ce remerciement collectif, car leur nombre est grand — qui m'ont aidé dans l'établissement de la bibliographie, m'ont procuré des tubercules de provenance variée et ont bien voulu mettre parfois à ma disposition leur savoir-faire et leur outillage.

Ce travail est divisé en deux parties :

1° *Étude du contingent glucidique des tubercules aux différentes époques de la végétation, mettant en évidence l'apparition et l'évolution du principe fermentescible. Cette étude est précédée d'un aperçu sur la morphologie des tubercules et complétée par un examen des autres parties de la plante, en vue d'établir les relations entre leurs glucides et la substance de réserve.*

2° *Isolement et purification du glucide spécial de l'Asphodèle établissant qu'il s'agit d'un glucide nouveau dont on tentera de préciser la composition.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555805_0045

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE GÉNÉRALE DES GLUCIDES DE L'ASPHODÈLE

I. — Morphologie des tubercules.

Le genre *Asphodelus*, famille des Liliacées, comprend des espèces à racines fibreuses non tuberculisées (dont certains botanistes font un sous-genre distinct). Il n'en sera question que d'une façon accessoire. Les espèces les plus répandues ont des racines tuberculisées. Celles que j'ai étudiées ont été récoltées pour la plupart sur la côte syrienne, à Beyrouth même ou dans les montagnes voisines; d'après BOULOUMOY [14], elles appartiennent à l'espèce *A. microcarpus*. Les autres, récoltées à Hyères, dans l'Estérel, aux environs de Grenoble et dans l'Oisans, sont des variétés de l'*A. albus* ou *ramosus*; il en est de même de celles du Maroc. La distinction exacte des variétés et des espèces est d'ailleurs pour nous de peu d'importance, et il n'est pas facile de mettre d'accord sur ce point les diverses flores.

Il en va autrement de l'idée qu'on doit se faire de l'évolution morphologique du tubercule lui-même; pour établir correctement la succession des formes chimiques de son contingent glucidique, il faut être fixé sur la durée de son existence.

LAFONT [6] émet à ce sujet une opinion que nous ne pouvons partager: « D'abord très succulents et charnus, dit-il, ces tubercules se vident peu à peu et se flétrissent au printemps à mesure que se développent les tiges nouvelles auxquelles ils cèdent les matériaux nutritifs qu'ils avaient en réserve. Les racines nouvelles de l'année emmagasinent à leur tour, pendant la belle saison, des substances de réserve destinées aux jeunes pousses de l'année suivante » (p. 22).

En réalité, le tubercule d'Asphodèle persiste, en gardant la dimension qu'il atteint à la fin de son premier printemps, et qui dépend de l'âge du pied, pendant trois ou quatre ans, sans cesser d'être charnu, succulent et, par surcroît, comme nous le verrons, sans cesser d'être, à

toute époque, de composition sensiblement identique à celle de tous les tubercules sains du même pied. Sa teinte jaune s'accroît pourtant et se nuance de roux, surtout dans la partie centrale. Le tubercule ne s'altère vraiment qu'après plusieurs années, par suite, sans doute, du vieillissement de la zone du rhizome qui le porte.

Dès que la graine a germé, il se développe au flanc de la racine primaire, au bas de la feuille qui est alors unique et de forme triangulaire, dans une zone encore indistincte correspondant évidemment au futur rhizome, un minuscule tubercule, auquel s'en adjoint d'ordinaire, peu après, un second (fig. 1). Il est probable qu'en pleine terre cette poussée doit se faire au début de l'hiver : il n'a été possible de la surprendre que sur des graines semées en pots.

Après avoir traversé sa première période estivale, la jeune plante, au cours de l'automne, développe ses nouvelles feuilles (il y en a deux de forme triangulaire, bien différente de celle des feuilles adultes), et peu après, ses nouveaux tubercules au nombre de deux ou trois. Ils débutent par de petites turgescences vertes qui s'allongent en restant cylindriques, et dont la taille définitive ne dépasse pas 2 cm. Au printemps, le tubercule a changé d'aspect, il s'est renflé et couvert d'un périoderme grisâtre (fig. 2).

Si l'on arrache la plante à ce moment, on peut parfois découvrir encore le squelette desséché du ou des tubercules initiaux à la pointe d'un rhizome déjà apparent.

L'automne suivant verra se renouveler les mêmes phénomènes ; mais, cette fois, les tubercules antérieurs ont persisté, sans avoir grandi. Les nouveaux s'allongeront et se renfleront un peu plus. Un an encore et le pied, âgé de quatre ans, présentera l'aspect de la figure 3 ou de la figure 4.

Il porte quatre générations de tubercules : une naissante, plus ou moins développée suivant l'époque de l'année, et trois anciennes s'étagant sur le rhizome ; les plus petits sont les plus anciens et ils sont atteints ou bien près de l'être dans leur vitalité en même temps que la pointe du rhizome qui les porte et qui s'atrophie.

Un pied plus âgé présentera exactement la même disposition, avec cette différence que les tubercules de l'année seront plus nombreux et parviendront d'emblée à une taille d'autant plus respectable que le pied sera mieux pourvu de feuilles nourricières ; cette taille ne s'accroît pas les années suivantes, et quand le pied est adulte elle ne diffère plus guère d'une génération à l'autre. Les hasards de la croissance, les efforts de chacun pour se faire une place, surtout dans un sol compact, emmêlent d'ordinaire les tubercules d'une façon inextricable soit à leurs aînés, soit à ceux des pieds voisins.

Nous sommes ainsi amené à distinguer — en vue de l'analyse — les parties suivantes de la plante :



FIG. 1.



FIG. 2.



FIG. 3. 0 1 2 cm

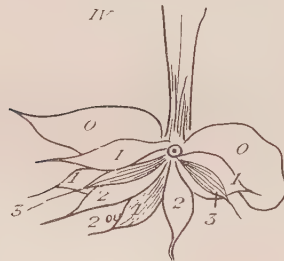


FIG. 4.

FIG. 1. — Tubercules naissants de la graine.

FIG. 2. — Les mêmes six mois après le début de la germination.

FIG. 3. — Pied de quatre ans. Le chiffre indique l'âge des tubercules en années complètes. Les premiers tubercules (3) n'ont laissé qu'une cicatrice. Les nouveaux (0) se développent.

FIG. 4. — Pied de quatre ans. Les premiers tubercules (3) sont encore adhérents. Les nouveaux (0) sont pleinement développés.

1° Les feuilles dont l'existence s'étend en Syrie de novembre à mai.

2° La hampe florale, qui apparaît en janvier — mais non sur tous les pieds —, se développe en quelques semaines et se dessèche en même temps que les feuilles, après avoir donné fleurs et graines.

3° Le rhizome formé d'un tissu compact ou spongieux, suivant l'âge de la zone examinée. La partie spongieuse est littéralement bourrée de raphides qui lui donnent un aspect chatoyant.

4° Les caïeux du rhizome qui se développent en bordure de la cicatrice laissée par la hampe florale. Tout au début ils sont représentés par une zone jaunâtre dont la composition diffère complètement de celle du rhizome adjoint. Ils forment plus tard un petit bourrelet perceptible au toucher dont la coupe montre bientôt de toutes petites feuilles imbriquées.

5° Les tubercules de l'année: ils apparaissent dans le courant de décembre, sous forme de protubérances, d'abord vertes, qui blanchissent en s'allongeant. En fin de croissance ils ressemblent aux autres tubercules, avec un périderme plus clair, moins craquelé et un parenchyme moins coloré. Leur nombre croît avec l'âge du pied, de même que leur dimension définitive.

6° Les tubercules adultes, âgés d'un à trois ans. Ils se distinguent assez difficilement les uns des autres, sauf dans les jeunes pieds où leur taille diffère. Leur parenchyme est ferme et juteux, franchement jaune: la zone médullaire se nuance de roux chez les plus âgés (*).

7° Les tubercules âgés de plus de quatre ou cinq ans: leur parenchyme est spongieux et de teinte rousse. On les trouve autour de la partie terminale du rhizome où ils voisinent avec des tubercules flasques et souvent vides.

Un pied d'Asphodèle porte donc environ cinq générations de tubercules représentant une tranche de cinq ans dans son existence; tubercules égaux à peu près quand il est âgé; s'il est jeune, les plus anciens tubercules sont petits (2 à 4 ctm.), les plus récents ont 6 à 7 ctm. Un pied d'âge moyen compte de 6 à 7 tubercules par année, soit environ 25 ou 30. On a trouvé des rhizomes pesant 100 gr. et portant plus de 60 tubercules et 150 gr. avec une centaine de tubercules.

II. — Techniques.

La technique utilisée ici pour le classement et le dosage des glucides contenus dans les tubercules, et en général dans les organes de l'Asphodèle, a été souvent décrite (19, p. 6). Elle consiste à obtenir un extrait

1. Les tubercules reçus du Maroc sont remarquables par leur absence de matière colorante.

aqueux (direct ou aux dépens d'un extrait alcoolique préalable) que l'on défèque et amène par évaporation à concentration convenable. Après élimination de l'excès de déféquant, on procède sur la solution de volume connu aux opérations suivantes :

1° Lecture polarimétrique et dosage du réducteur préformé.

2° Hydrolyse par un acide à chaud, suivie après neutralisation et retour au volume primitif d'une seconde lecture polarimétrique et du dosage du réducteur total. On s'assure qu'une hydrolyse plus prolongée ou réalisée en milieu plus acide ne modifie pas ces résultats.

3° Hydrolyse par la sucrase, avec lectures polarimétriques à intervalles convenables et dosage du réducteur correspondant. On peut, à l'aide de ces données, déterminer, au moins dans ses grandes lignes, la nature et la quantité des glucides présents à différentes époques, les résultats étant, sinon très rigoureux, du moins parfaitement comparables.

Il suffira de préciser certains détails destinés à adapter la méthode au milieu chimique spécial auquel nous avons affaire.

1. *Fixation.* — A part le cas des feuilles et des tiges, qu'il est toujours nécessaire de fixer immédiatement, il ne semble pas qu'un délai même assez prolongé entre la récolte et l'analyse altère la composition des autres parties de la plante. Des tubercules, intacts bien entendu, ont été conservés quarante jours sans que les résultats présentent d'écart qu'on puisse imputer à cette conservation.

Tubercules de juillet 1928 :

	IMMÉDIATEMENT	40 JOURS APRÈS
$[\alpha]_D^{20}$, en degrés	— 6°9'	— 7°
$[\alpha]_D^{20}$, en degrés	— 57°	— 59°
Réducteur préformé	0,31	0,32
Réducteur total	7,6	7,9

Les analyses faites sur des échantillons de provenance éloignée peuvent donc être considérées comme objectives.

Il se produit seulement une déshydratation; très accentuée pour les tubercules jeunes, elle a atteint, par exemple, 14 % du poids pour des tubercules adultes abandonnés à l'air du 11 au 28 juillet.

Il ne peut être question, dans ce cas, de fixer le pourcentage exact par rapport aux organes frais.

1. $[\alpha]_D$ et $[\alpha]_R$ désignent le pouvoir rotatoire direct et le pouvoir rotatoire après hydrolyse de la réserve totale.

R : réducteur initial pour 100 frais en grammes.

T : réducteur total pour 100 frais en grammes.

CHEVASTELON [4] préconise l'emploi de l'éther mis simplement au contact des cossettes : sous son action, le contenu cellulaire émigre et s'accumule à la partie inférieure du récipient. Mais cette action est lente et la fixation n'est nullement assurée, car les principes glucidiques sont alors mélangés aux diastases à peu près comme si on avait broyé les tubercules.

Les phénomènes d'autolyse sont manifestes et ils expliquent sans doute la valeur trop élevée que l'auteur a assignée au pouvoir rotatoire direct des hydrates de carbone de l'Asphodèle.

2. *Extraction.* — L'absence d'amidon une fois bien vérifiée à nouveau, soit dans les parties vertes, soit dans les pulpes soigneusement épuisées à l'alcool fort, le travail d'extraction s'est trouvé notablement simplifié.

Il a été reconnu, en outre, que l'emploi de l'alcool à 95° (dilué il est vrai par l'eau des organes) ne conduisait à aucun fractionnement dans le matériel traité. Le premier extrait alcoolique ne diffère pas du second, sinon par la quantité de produit dissous; il ne diffère pas non plus d'un extrait aqueux lui faisant suite.

Tubercules de fin mai 1927 (Hyères) :

	PREMIER EXTRAIT alcoolique	EXTRAIT AQUEUX lui faisant suite
$[\alpha]_d$, en degrés	13°	12°
$[\alpha]_2$, en degrés	62°	61°
Réducteur initial	0,48	0,07
Réducteur total	7,7	3,2

Le seul avantage de l'alcool est d'entraîner en solution moins de substances étrangères, et de fournir des échantillons fixés de conservation assurée. On en a limité l'emploi à ce dernier but. Tous les épuisements ont été faits à l'eau quand l'analyse devait suivre de près le premier traitement.

Les tubercules lavés avec leur peau, qui est imperméable, et essuyés, étaient coupés en cossettes minces, qu'on mélangeait de manière à obtenir un échantillon moyen dont on pesait un poids convenable. Les cossettes étaient projetées dans trois fois leur poids d'eau bouillante, additionnée de carbonate de calcium, et maintenues ensuite à 85° pendant vingt minutes. On évite à cette température une solubilisation trop abondante des principes pectiques. Retirées et égouttées, les cossettes étaient pilées ou passées au hachoir fin. On les immergeait alors à nouveau pendant quelque temps dans une nouvelle quantité d'eau égale à la précédente, portée préalablement à 90° et qu'on laissait refroidir. On filtrait sur Büchner et passait ensuite à la presse.

L'épuisement porte dans ces conditions sur 98 % environ des glucides totaux, comme le montre l'analyse de la pulpe pressée (1).

Par exemple : Glucides passés en solution : 7 gr. 6.

Glucides récoltés dans la pulpe : 0 gr. 11.

Lorsque l'échantillon était fixé à l'alcool et conservé, on filtrait l'alcool, broyait les cossettes, les soumettait à un nouvel épuisement dans le même poids d'eau, comme ci-dessus. L'alcool était dans ce cas évaporé à part, sous pression réduite.

3. *Concentration et défécation.* — Les liquides d'épuisement et les jus de presse étant réunis, on les concentre soit sous pression réduite, soit simplement dans des capsules plates au bain-marie à 40°. Aucune altération n'est à craindre au cours de cette évaporation.

	JUS INITIAL	JUS CONCENTRÉ
HUEZ : R.	0,176	0,45
T.	4,3	11,36
	JUS INITIAL	JUS CONCENTRÉ ramené à la dilution primitive
ESTÉREL : R.	0,18	0,17
α initial, en degrés	— 2°10'	— 2°20'

On procède à la défécation avant que la concentration soit trop avancée; elle se fait avec le sous-acétate de plomb du commerce (2) et présente comme toutes les défécations des difficultés, accrues ici du fait de l'abondance de la matière colorante, extrêmement oxydable et donnant alors des teintes brunes d'une intensité gênante, surtout à certaines époques. En outre du plomb entraîné par précipitation, il s'en dissout une quantité notable, et le liquide clair en contient déjà un excès alors qu'une addition nouvelle de sous-acétate provoque encore la formation d'un précipité. La réaction doit être maintenue voisine de la neutralité, mais légèrement acide. Il est rare, même en s'entourant de toutes les précautions, d'obtenir une solution incolore, et l'emploi du noir animal ne remédie pas à ce défaut.

1. Lorsque l'épuisement porte sur des quantités un peu plus élevées, le rendement est naturellement moindre.

I. Glucides extraits	430 gr.
Pulpe	18 gr. (HUEZ).
II. Glucides extraits	690 gr.
Pulpe	14 gr. 5 (ESTÉREL).

Mais dans ces opérations le but n'est pas de connaître la teneur exacte en glucides.

2. Les déféquants au mercure n'ont pas présenté d'avantage.

Le liquide déféqué est filtré sur Büchner et très complètement essoré. L'excès de plomb est éliminé, en présence de phtaléine, par le carbonate de sodium sec, auquel on peut ajouter, pour rendre la filtration plus facile, un peu de phosphate de sodium.

On filtre, essore à nouveau, ramène par l'acide acétique à une très faible acidité. Le volume définitif est choisi d'ordinaire égal au poids des cossettes fraîches; parfois au double ou à la moitié suivant la concentration des glucides ou la coloration.

Les précipités plombiques ont été examinés avec soin, en vue de savoir quelle proportion de glucides ils retiennent. Voici, par exemple, les résultats trouvés :

2 K^{cs} de cossettes ont donné :

Dans le liquide : 178 gr.

Dans la pulpe : 11 gr.

Dans le précipité plombique non essoré à fond : 10 gr.

Dans un autre cas, le précipité plombique correspondant à 90 gr. de cossettes, essoré mais non lavé, a été soumis à l'élution dans 150 cm³ d'eau tiède pendant un quart d'heure à deux reprises :

Réducteur cédé la première fois : 0 gr. 1.

Réducteur cédé la seconde fois : 0 gr. 054.

Mis ensuite, à froid, en contact prolongé avec de l'acide sulfurique à la concentration de 5 % et agité, il a cédé en réducteur, après filtration et hydrolyse : 0 gr. 168.

Enfin, traité deux heures au bain-marie bouillant par de l'acide sulfurique à 5 % : 0 gr. 075.

On a récupéré ainsi : 0 gr. 397 de réducteur.

D'autre part, l'hydrolyse directe du liquide avant toute défécation a donné pour 90 gr. de cossettes 7 gr. 9 de réducteur et l'hydrolyse du même extrait déféqué 7 gr. 5. On retrouve donc bien, en faisant la différence, le réducteur entraîné par le précipité plombique.

Une partie, il est vrai, de ce réducteur pourrait provenir de l'hydrolyse de la matière colorante, composé flavonique. Quoi qu'il en soit, c'est aux environs de 5 % de réducteur total qu'on peut estimer la quantité de glucides (glucidiques ou glucosidiques) que retient le précipité plombique, et l'on peut écarter la présence, à l'état de constituant normal quelque peu abondant, d'un hétéroside proprement dit.

4. *Examen de la solution.* — 1° *Lecture polarimétrique.* — Toutes les lectures ont été faites avec un polarimètre Laurent à pénombre, dans un tube de 20 cm., raie D. Quand le liquide était coloré, en présence surtout d'une certaine nuance rouge (que j'attribue à une résine), l'emploi d'une très petite quantité d'hydrosulfite de sodium a rendu la lecture possible et même très sûre. A cette dose l'hydrosulfite ne fausse pas le dosage du réducteur, lorsqu'il faut le faire sur le liquide ayant servi

à l'examen polarimétrique ('); l'exactitude des lectures est forcément très variable, absolument et relativement; il est impossible de préciser dans chaque cas le degré d'approximation du résultat. On n'attachera donc une signification qu'aux variations notables — et heureusement elles le sont — des pouvoirs rotatoires.

2° *Hydrolyse acide.* — L'hydrolyse a été faite invariablement par l'acide chlorhydrique au bain-marie bouillant pendant quinze minutes, durée reconnue suffisante pour une hydrolyse complète, quand l'acidité ionique correspond à un pH compris entre 2 et 3.

Le seul point important est d'assurer effectivement cette acidité. Dans les solutions déféquées par le sous-acétate de plomb et traitées ensuite par le carbonate de sodium, l'acétate de sodium est abondant et produit un effet de tampon dont il faut se méfier. On ne peut se contenter d'acidifier les échantillons par une dose invariable d'acide chlorhydrique; il a été ajouté dans tous les cas jusqu'au virage (à la touche) du thymol bleu zone acide.

Au cours de l'hydrolyse, le reste de matière colorante donne parfois un léger précipité brun apparenté sans doute aux phlobaphènes.

3° *Hydrolyse par la sucrase.* — La sucrase était obtenue par le procédé de H. COLIN et la préparation étalonnée de manière à uniformiser autant que possible l'activité diastasique. L'absence d'activité optique et de réducteur (même après hydrolyse acide) était vérifiée. Les autres détails concernant cette hydrolyse étant inséparables de la discussion et de l'interprétation des résultats, on y reviendra à ce propos.

III. — Évolution des glucides dans le tubercule.

Les variations que l'analyse révèle dans le contingent glucidique des tubercules portent à la fois sur leur qualité et sur leur quantité.

1. *Teneur en eau.* — Au point de vue quantité, les résultats de l'analyse, quand elle a rapport non pas à un certain nombre d'individus entiers (ici les tubercules), mais à un poids donné (100 gr.) prélevé

1. Voici quelques contrôles relatifs à l'emploi de l'hydrosulfite :

1° Solution de sucre interverti à 16 gr. 7 ‰. Le dosage en présence d'hydrosulfite (dose forcée) a donné 16,4 ‰.

2° Solution de sucre interverti caramélisé par HCl :

Dosage sans hydrosulfite pour cent.	2 gr. 37
Dosage avec hydrosulfite pour cent.	2 gr. 30

3° Extrait d'Asphodèle :

Dosage sans hydrosulfite pour cent.	4 gr. 47
Dosage avec hydrosulfite pour cent.	4 gr. 41

sur un échantillon moyen, dépendent évidemment de la teneur en eau des organes. Il se trouve heureusement que cette teneur varie, en somme, fort peu, même dans un habitat comme la côte syrienne où les pluies cessent à peu près complètement de mai à octobre, souvent même d'avril à novembre. A la fin de l'été, dans un terrain rocheux et argileux dont la sécheresse est telle qu'il faut l'entamer avec un pic et que le déchaussement d'un pied intact est un travail des plus pénibles, les tubercules restent extrêmement juteux.

N'est-ce pas là même une de leurs fonctions? Et où la plante prendrait-elle l'eau pour construire ses premières feuilles qui atteignent souvent, en Syrie, plus de 20 ctm avant qu'aucune goutte de pluie ne soit tombée et alors que la rosée ne peut guère pénétrer jusqu'au rhizome?

Quoi qu'il en soit, la différence très notable constatée dans la richesse en glucides totaux rapportée à cent grammes de tubercules frais entre le printemps et l'été ne relève que pour une faible part de l'hydratation plus ou moins forte des tissus.

SARVINI [9] l'estime à 82 % en mai et à 81 % en septembre.

J'ai trouvé :

En juillet 1926.	79 %
En juillet 1929	82 %
En décembre 1928.	86 %
En janvier 1929	90 %

La saison 1928-1929 a été extraordinairement pluvieuse.

Des tubercules de la montagne du Liban ont donné 82 %.

Des tubercules nouveaux 92 % (juillet 1929).

2. *Tubercules naissants au cours de leur première année.* — Suivons maintenant l'évolution d'un tubercule depuis sa naissance (fin décembre) alors qu'il n'est qu'un renflement cylindrique de quelques centimètres jusqu'à l'époque où il atteint son développement définitif (mai) et ensuite jusqu'au retour de la période de formation des nouveaux tubercules de l'année suivante.

Au début, le suc est fortement dextrogyre et assez pauvre en glucides totaux, lesquels sont constitués uniquement par du saccharose et du réducteur en quantités sensiblement égales.

La présence de saccharose se reconnaît suffisamment au fait que la sucrase pousse rapidement l'hydrolyse aussi loin que les acides; l'indice de réduction enzymolytique concorde avec le sien.

Le glucose prédomine dans le réducteur préformé : le pouvoir rotatoire après hydrolyse, toujours négatif, est en effet inférieur en valeur absolue à celui du sucre interverti.

Ces caractères, qui sont ceux des tubercules tout à fait jeunes, quel

que soit l'âge du rhizome d'où ils sortent, ne se maintiennent pas longtemps et ne réapparaissent plus dans la suite.

Bientôt, en effet, le pouvoir rotatoire direct, tout en restant positif, prend des valeurs de plus en plus faibles, tandis que le pouvoir rotatoire après inversion augmente en valeur absolue. Les glucides totaux augmentent; la sucrase n'agit plus de la même façon : elle fait long feu

TABLEAU I. — *Tubercules de zéro à un an (Beyrouth).*

ÉPOQUE	$[\alpha]_1$	$[\alpha]_2$	R.	S.	A.	T.	OBSERVATIONS
1. Janvier 1927 . .	+ 25°	— 17°	1,14	1,27	0	2,41	
2. Janvier 1929 . .	"	"	"	"	"	"	
3. Février 1928 . .	+ 14°	— 33°	1,40	"	"	3,90	
4. Mars 1928 . . .	+ 13°	— 44°	0,65	1,57	3,78	6,00	
5. Avril 1928 . . .	0°	— 51°	0,50	1,60	7,90	10,00	Pieds sans tiges.
6. Avril 1928 . . .	0°	— 56°	0,32	2,11	7,89	10,32	Pieds avec tiges.
7. Mai 1929	+ 8°	— 51°	0,69	1,69	4,37	6,75	Rhiné (Liban), alt. : 900 m.
8. Mai 1928	— 18°	— 66°	0,33	0,98	7,89	9,20	
9. Juillet 1929 . .	— 11°	— 60°	0,40	0,84	6,36	7,60	
10. Septembre 1929.	— 14°	— 63°	0,40	0,47	7,63	8,30	

$[\alpha]_1$, et $[\alpha]_2$, pouvoir rotatoire direct et après hydrolyse; R., réducteur préformé pour cent de tubercules frais en grammes; S., saccharose préformé pour cent de tubercules frais en grammes; A., asphodéloside préformé pour cent de tubercules frais en grammes; T., glucides totaux préformés pour cent de tubercules frais en grammes.

TABLEAU II. — *Tubercules de zéro à un an (origines diverses).*

ÉPOQUE	$[\alpha]_1$	$[\alpha]_2$	R.	S.	A.	T.	OBSERVATIONS
1. Avril 1927. . .	+ 2°	— 53°	0,65	1,70	2,93	5,28	Hyères.
2. Mai 1927 . . .	— 13°	— 63°	0,24	0,80	9,85	10,90	Hyères.
3. Juin 1927. . .	— 15°	— 65°	0,50	0,97	11,40	12,60	Hyères.
4. Sept. 1927 . .	— 13°	— 62°	0,27	0,70	9,03	10,00	Estérel.
5. Janvier 1928.	+ 12°	— 48°	"	"	"	"	Frieul (<i>Asph. fistulosus</i>).

et son action, même prolongée, s'arrête avant d'avoir atteint le terme de l'hydrolyse acide.

L'indice de réduction enzymolytique s'écarte, en augmentant, de celui du saccharose.

Un glucide hydrolysable différent du saccharose a fait son apparition, et sa proportion ne cessera dès lors d'augmenter en modifiant toujours dans le même sens, et de plus en plus nettement, les caractères polarimétriques de l'extrait.

Dès avril le pouvoir rotatoire direct a passé à gauche, et très vite il s'installe aux environs de — 15°, tandis que le pouvoir rotatoire après inversion atteint — 66°, chiffres qui ne varieront plus guère jusqu'à

l'automne. Le maximum des glucides totaux s'établit en même temps et l'on note un abaissement du réducteur préformé, qui ne disparaît pourtant jamais tout à fait : à l'été il représente encore de 3 à 4 % du contingent total. Quant à la fraction tributaire de la sucrase, la part qui en revient au saccharose atteint très certainement un minimum au début de l'été ; il est impossible, il est vrai, d'en fixer le taux avec une entière précision. On se contente de doser le réducteur formé sous l'action de la sucrase, au bout de quatre heures, toutes choses égales d'ailleurs, c'est-à-dire en employant la même sucrase, à la même concentration, l'hydrolyse se poursuivant au même pH et à la même température ; la solution est amenée à la même concentration en glucides totaux, ce qui égalise autant que faire se peut, à cette époque, la proportion de saccharose initial et de réducteur présent au début. Le réducteur formé en surplus ne correspond évidemment ni au seul saccharose, ni à tout le saccharose ; mais sa valeur peut servir à titre « d'indice » à se faire une idée suffisamment exacte des variations de celui-ci.

Cet indice est peu variable au cours de l'été ; la proportion de saccharose paraît rester voisine de 8 à 10 % des glucides totaux.

Avec l'apparition des nouvelles feuilles, l'activité évolutive se déclenche à nouveau, mais, dans un sens régressif, les glucides totaux diminuent nettement et le réducteur préformé augmente. Le pouvoir rotatoire direct franchit alors la limite à laquelle il s'était arrêté, plus ou moins, depuis la disparition des feuilles vertes, et dépasse — 20° ; il peut atteindre en décembre ou janvier jusqu'à — 30° ; les variations du pouvoir rotatoire après hydrolyse sont relativement moins fortes ; il ne dépasse guère — 70°. Le tubercule entre alors dans sa seconde année en même temps qu'apparaît la nouvelle génération de jeunes tubercules⁽¹⁾.

3. *Comparaison des tubercules d'âges différents.* — Va-t-il repasser par les mêmes stades que l'année précédente ? Oui et non.

Quelle que soit l'autonomie des tubercules dans l'élaboration de leur matériel glucidique, le fait qu'il reçoit des feuilles nouvelles un apport glucidique donné est chez le tout jeune tubercule un fait primitif sans antécédents, et qui se traduit par les caractères très spéciaux qui ont été décrits ci-dessus. Dans le tubercule adulte il existe déjà un matériel glucidique, plus ou moins fortement lévogyre. Chez lui, par conséquent, les caractères d'élaboration nouvelle, vraisemblablement voisins de ceux que l'on constate chez son tout jeune frère, se composent algébriquement avec les caractères préexistants, et sous l'influence progressivement croissante des premiers on doit s'attendre à un retour progressif vers la droite et à l'uniformisation des deux types de tubercules (fig. 5).

1. Cf. Tableaux I et II.

Ce phénomène est déjà sensible en février. Et comme à cette date le tubercule naissant évolue dans le sens lévogyre, on doit s'attendre à trouver en mars-avril, comme conséquence de ces variations en sens contraire, le contenu glucidique des deux générations différentes à peu près uniformisé. C'est en effet ce que l'on constate, et cette uniformité se maintient dans les phases suivantes.

Il y aura moins de différence encore dans l'histoire chimique des tubercules adultes présentant un décalage d'âge d'une année : l'analyse n'en révèle aucune, au degré d'approximation dont il faut se contenter. Ce n'est qu'après trois ou quatre ans de présence sur le rhizome que la

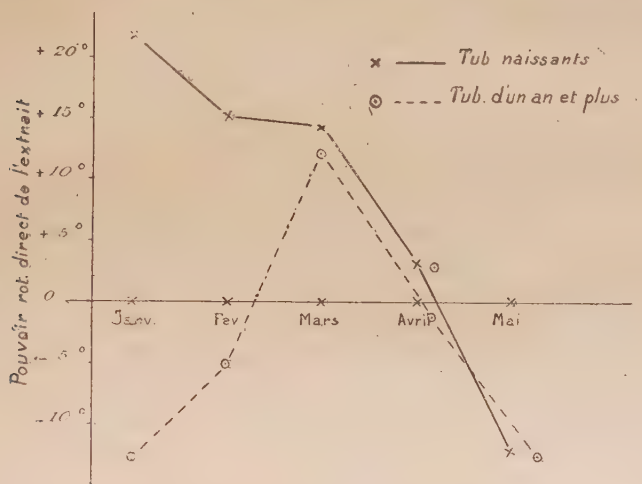


FIG. 5 — Courbe des variations du pouvoir rotatoire direct (cycle annuel).

composition des tubercules s'écarte d'une façon nette de celle que présente à la même époque l'ensemble des tubercules plus jeunes. Ils se comportent alors, semble-t-il, comme s'ils étaient détachés du pied, s'autolysent lentement et sont souvent d'ailleurs, dans cet état de vie médiocre, la proie des moisissures.

Voici, par exemple, par comparaison avec des tubercules adultes des mêmes pieds (mars 1928), la composition de tubercules encore sains, mais franchement vieux.

	TUBERCULES ROUX	TUBERCULES ADULTES
$[\alpha]_D$, en degrés.	- 10°	+ 13°
$[\alpha]_D$, en degrés.	- 62°	- 49°
T., en grammes.	4,0	6,3

Mais si — dans les limites qui ont été précisées — l'âge du tubercule n'imprime pas à son contingent glucidique un caractère spécial, en

est-il de même de l'âge du pied d'asphodèle? Autrement dit les pieds jeunes, ceux par exemple dont la série de générations de tubercules n'est pas encore complète, se diversifient-ils des pieds âgés, à la même époque cela va sans dire? Autant que l'on peut en juger par quelques analyses les différences, s'il y en a, ne sont pas fondamentales :

Tubercules nouveaux (mars) :

	SUR PIEDS TOUT JEUNES	SUR PIEDS ADULTES
$[\alpha]_D$, en degrés	+ 13°	+ 23°
$[\alpha]_B$, en degrés	— 44°	— 44°
T., en grammes	6,0	5,65

Tubercules adultes (mars) :

	SUR PIEDS TOUT JEUNES	SUR PIEDS ADULTES
$[\alpha]_D$, en degrés	+ 11°	+ 13°
$[\alpha]_B$, en degrés	— 49°	— 47°
T., en grammes	4,65	6,3

Les tubercules minuscules portés par un pied d'asphodèle âgé de quatre à cinq mois présentent nettement, à part leur pauvreté en glucides totaux, leur caractère saisonnier.

L'évolution du contenu glucidique du tubercule d'asphodèle est donc franchement annuelle; à cette évolution annuelle il ne s'en superpose, semble-t-il, aucune autre qui affecterait l'ensemble de la vie du tubercule. Quel que soit l'âge du pied, tous les tubercules sains, si l'on excepte les tout nouveaux pendant leurs trois premiers mois, présentent à une époque donnée une composition qualitative et quantitative pratiquement identique. Le cycle ainsi parcouru peut se subdiviser en périodes, séparées par des points d'inflexions assez nets, et marquées chacune par des caractères distinctifs du contingent glucidique [31].

1° Le premier point d'inflexion coïncide avec la dessiccation des feuilles. L'apport de réducteur étant supprimé, les glucides totaux n'augmentent plus; leur condensation sous forme de saccharose n'a plus lieu; la transformation en principe lévogyre continue cependant aux dépens du saccharose restant, et le pouvoir rotatoire direct baisse rapidement (mai).

Deux périodes sont ainsi délimitées :

A. Période printanière, où se fait à la fois l'enrichissement en glucides totaux et la substitution progressive du principe légogyre au saccharose.

B. Période estivale : une fois cette substitution achevée, tout se stabilise à peu près avec un minimum de réducteur initial et de saccharose, et un maximum de glucides totaux.

2° Le second point d'inflexion coïncide avec l'apparition, plus ou

moins précoce, des feuilles nouvelles; elle se signale par une nouvelle chute du pouvoir rotatoire direct, qui n'avait guère varié depuis mai; cette chute est moins accentuée que la précédente, mais plus soudaine

TABLEAU III. — *Tubercules de un à quatre ans (Beyrouth).*

ÉPOQUE	$[\alpha]_d$	$[\alpha]_s$	R.	S.	A.	T.	OBSERVATIONS
1. Janv. 1927.	— 21°	— 67°	1,10	0,10	2,90	4,00	Tubercules roux.
2. Fév. 1926.	— 6°	— 49°	0,78	0,60	1,12	2,50	
3. Fév. 1928.	— 33°	— 77°	0,72	»	»	2,35	
4. Mars 1928.	+ 41°	— 49°	0,74	1,93	2,02	4,65	Pieds jeunes.
5. Mars 1928.	+ 43°	— 47°	0,31	»	»	6,30	Pieds âgés.
6. Mars 1928.	— 10°	— 62°	0,20	»	»	4-4,5	Tubercules roux, pieds âgés.
7. Avril 1928.	+ 6°	— 48°	0,48	»	»	10,40	Pieds sans tiges.
8. Avril 1928.	— 3°	— 59°	0,25	1,41	7,50	9,16	Pieds avec tiges.
9. Mai 1929.	+ 42°	— 54°	0,58	1,75	5,17	7,50	Rhiné (Lib.), alt. : 900 m.
10. Mai 1928.	— 10°	— 66°	0,32	0,52	2,83	3,67	Bord de la mer (plage).
11. Mai 1928.	— 18°	— 63°	0,54	»	»	8,90	Pieds sans tiges.
12. Mai 1928.	— 19°	— 70°	0,46	0,71	11,03	12,20	Pieds avec tiges.
13. Juin 1929.	— 11°	— 67°	0,55	1,14	7,51	9,20	Biktaia (Lib.), alt. : 1.000 m.
14. Juillet 1929.	— 6°	— 59°	0,34	0,87	4,69	5,90	
15. Juillet 1927.	— 4°	— 56°	0,36	1,68	7,96	10,00	
16. Juillet 1928.	— 2°3	— 55°	0,49	1,49	5,08	7,06	Aucune feuille.
17. Juillet 1929.	— 10°	— 60°	0,23	0,70	9,03	9,96	
18. Août 1928.	— 15°	— 65°	0,28	0,70	7,42	8,40	
19. Sept. 1929.	— 17°	— 67°	0,51	0,44	8,11	9,06	Début des feuilles.
20. Oct. 1929.	— 14°	— 64°	0,40	1,07	6,57	8,04	Bord de la mer. Feuilles développées.
21. Nov. 1929.	— 7°	— 58°	0,27	1,80	6,93	9,00	Feuilles très développées.
22. Nov. 1928.	— 13°	— 61°	0,41	0,58	7,60	8,60	
23. Nov. 1928.	— 27°	— 73°	0,86	»	»	3,41	
24. Déc. 1926.	— 22°	— 72°	2,00	0,78	3,06	5,84	Feuilles petites.
25. Déc. 1929.	— 20°	— 72°	1,02	0,53	4,15	5,76	

TABLEAU IV. — *Tubercules de un à quatre ans (origines diverses).*

ÉPOQUE	$[\alpha]_d$	$[\alpha]_s$	R.	S.	A.	T.	OBSERVATIONS
1. Avril 1927.	+ 3°	— 56°	1,25	1,84	3,68	6,75	Hyères.
2. Avril 1928.	— 8°	— 60°	»	»	»	11,00	Maroc.
3. Mai 1927.	— 13°	— 63°	0,24	0,80	9,85	10,90	Hyères.
4. Juin 1927.	— 17°	— 63°	0,79	1,01	10,99	12,80	Hyères.
5. Juin 1929.	— 13°	— 64°	0,80	»	»	12,50	Maroc.
6. Sept. 1927.	— 19°	— 70°	0,68	1,10	14,92	16,70	Huez (Oisans, 1.500 m.).
7. Sept. 1927.	— 18°	— 71°	0,64	0,80	10,86	12,30	Frioul (<i>Asph. fistulosus</i>).
8. Sept. 1927.	— 20°	— 72°	0,29	0,18	7,82	8,30	Rachais près Grenoble.
9. Nov. 1927.	— 19°	— 67°	0,65	0,70	9,35	10,00	Estérel.
10. Sept. 1929.	— 12°	— 60°	»	»	»	»	Hyères.

(il suffit de quelques jours pour constater une augmentation notable de réducteur initial, dès que les feuilles ont commencé à sortir (tableau III, nos 22 et 23). Ce changement est dû à l'hydrolyse de la réserve, qui va diminuer progressivement, jusqu'au moment où les feuilles suffisamment irradiées auront redressé le bilan dans le sens de l'actif.

Il y aura donc deux périodes :

C. Période où le tubercule donne plus qu'il ne reçoit. Le pouvoir rotatoire direct se maintient bas, et les glucides totaux peu abondants (janvier-février).

D. Période où le tubercule est envahi par un suc dextrogyre; les glucides totaux augmentent; cette période rejoint sans transition la période A.

C'est à ce moment que se développe complètement la hampe florale. Chez l'Iris, quelle que soit l'espèce, AUGER [17] a noté que les périodes de variation sont commandées par le développement des tiges et des fleurs et non par celle des feuilles (p. 16). L'asphodèle se comporte autrement : quand la hampe florale apparaît, la réserve a déjà atteint l'étiage, et le mouvement ascensionnel des glucides commence et se poursuit pendant la floraison : la réserve a triplé à l'époque où les capsules ont pris la place des fleurs.

Les méthodes d'analyse employées, et en particulier l'examen des seuls extraits déféqués, ne permettent pas d'aller plus loin dans la connaissance des glucides du tubercule d'Asphodèle.

En dehors des variations marquées qui ont servi à délimiter les périodes, on peut pourtant en soupçonner d'autres, dont les tableaux ci-joints portent la trace.

La principale et la seule que nous retiendrons est la variation de la teneur en saccharose au cours de l'été. Mais comme cette question soulève celle des échanges entre le rhizome et le tubercule au cours de la période de repos, elle sera examinée au paragraphe 4.

Quant aux variations de la composition du réducteur initial, tout ce qu'on peut en dire c'est que, à l'époque où il est abondant, par suite de l'hydrolyse de la réserve, le lévulose y prédomine, comme d'ailleurs il fallait s'y attendre. Les tubercules tout jeunes font exception, faute précisément de cette réserve; chez eux le pouvoir rotatoire après hydrolyse est algébriquement un peu supérieur à celui du sucre interverti.

IV. — Le Rhizome.

La masse du rhizome est toujours très inférieure à celle de l'ensemble des tubercules qu'il porte; la quantité de glucides totaux pour 100 de tissu frais y est, en outre, peu élevée : il ne joue donc qu'un rôle secondaire comme accumulateur de réserves.

Sa composition glucidique n'est d'ailleurs à aucune époque calquée sur celle des tubercules; elle ne l'est pas davantage sur celle de la base des feuilles qui s'insèrent à sa partie supérieure. Il se différencie de celles-ci par la réapparition du saccharose dont le taux avait fortement baissé dans la zone foliaire étiolée, et par la présence du principe lévo-

gyre, qu'on ne rencontre jamais dans les feuilles; et de ceux-là par la valeur de son pouvoir rotatoire direct, qui devient rarement négatif et ne s'écarte guère de zéro depuis mai jusqu'à septembre.

Il est difficile de savoir si ce principe lévogyre se forme dans le rhizome lui-même, ou s'il lui est délivré par les tubercules, comme semble l'indiquer son abondance relativement plus grande dans les parties inférieures.

Le saccharose, au contraire, est sûrement chez lui un produit d'élaboration; l'activité chimique du rhizome paraît orientée vers sa formation. Non seulement il en fabrique à partir du réducteur délivré par les

	$[\alpha]_1$	$[\alpha]_2$	R.	S.	A.	T.
Zone du bourgeon (Estérel, sept. 1927)	+ 56°	— 24°	0,27	1,43	0	1,70
Pulpe	+ 2°	— 55°	0,27	1,20	3,53	5,00
Zone du bourgeon (Beyrouth, sept. 1928)	+ 38°	— 48°	"	"	"	1,42
Pulpe	— 10°	— 70°	"	"	"	1,52

feuilles, mais en outre, bien longtemps après leur disparition, à la fin de l'été, dans la zone très limitée où apparaîtront les bourgeons foliaires, et, alors même que ceux-ci sont encore totalement invisibles, le saccharose est très nettement prédominant.

Entre cette époque et celle où le bourgeon est développé, période qui peut durer près de deux mois quand les pluies tardent un peu, on assiste, sans qu'il y ait variation des glucides totaux, à une accumulation de saccharose dans les parties moyennes, accumulation qui peut se faire sentir jusque dans le tubercule. Le point de départ de cette

TABLEAU N. — *Partie moyenne du rhizome*
(la zone bourgeonnante a été très largement excoisée).

ÉPOQUE	$[\alpha]_1$	$[\alpha]_2$	R.	S.	A.	T.	OBSERVATIONS
Mai 1928	+ 2°	— 57°	"	"	"	2,58	Beyrouth sans tige.
Mai 1928	+ 10°	— 47°	"	"	"	1,72	Beyrouth avec tige.
Septembre 1929	0°	— 48°	0,31	0,74	1,95	3,10	Beyrouth.
Octobre 1929	+ 13°	— 50°	0,42	1,68	2,50	4,60	Beyrouth.
Novembre 1929	+ 34°	— 42°	0,32	2,00	1,27	3,69	Beyrouth.
Décembre 1929	0°	— 51°	0,26	1,25	1,05	2,56	Début des feuilles.

accumulation de saccharose paraît bien être la zone active du rhizome, et la matière première en être le principe lévogyre lui-même, et non ses produits d'hydrolyse complète, qui n'augmentent pas avant l'éclosion des feuilles.

L'accumulation de saccharose est donc certaine et rappelle le phéno-

Celui qui s'accumule dans les tubercules à l'état normal pendant cette période provient, à n'en pas douter, des glucides formés dans les feuilles. Si, dès le début de l'hiver, on coupe les feuilles à mesure qu'elles tendent à pousser, le pouvoir rotatoire direct, au lieu d'augmenter algébriquement, diminue énormément et atteint la valeur de celui du lévulose, en même temps que les glucides s'hydrolysent.

Si, au lieu de couper les feuilles, on se contente de les couvrir d'une caisse, ce qui épuise notablement moins les réserves de la plante, le résultat est le même. Le pouvoir rotatoire après hydrolyse passe en un mois de -69° à -37° , chez les témoins exposés à la lumière, et de 69° à -85° chez ceux dont les feuilles sont maintenues à l'obscurité.

Il est donc permis de conclure que dans le tubercule le saccharose paraît avoir deux origines :

1° Il s'en forme aux dépens du réducteur délivré au printemps par les feuilles et le rhizome, et c'est la source principale de la réserve future, car ce saccharose fera place à la substance lévogyre;

2° Il s'en forme, en quantité absolue bien moindre, sûrement dans le rhizome et peut-être dans le tubercule, sans apport de glucides extérieurs, par un remaniement chimique de la réserve lévogyre.

V. — Les parties vertes.

Le seul but poursuivi ici a été de s'assurer de la présence ou de l'absence, dans ces parties, du principe lévogyre.

En ce qui concerne les feuilles, les résultats sont parfaitement nets.

Nous avons déjà noté l'absence d'amidon; les sommités vertes des feuilles récoltées en fin de journée et fixées aussitôt à l'alcool bouillant

TABLEAU VI. — *Feuilles.*

	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	R.	S.	T.	I. R.
Extrémités vertes (janvier)	$+53^{\circ}$	0°	0,49	0,80	1,29	560
Extrémités vertes (avril)	$+62^{\circ}$	-10°	0,69	1,51	2,20	610
Partie médiane (avril)	$+48^{\circ}$	$+20^{\circ}$	0,93	0,39	1,32	»
Partie étiolée (novembre)	$+43^{\circ}$	$+22^{\circ}$	1,36	0,15	1,51	610
Partie étiolée (janvier)	$+50^{\circ}$	$+10^{\circ}$	0,99	0,37	1,36	»
Partie étiolée (avril)	$+57^{\circ}$	$+16^{\circ}$	1,20	0,50	1,70	»

sont riches en saccharose et il n'y a pas d'autre sucre hydrolysable à en juger par l'allure rapide de l'action de la sucrase et par la valeur de l'indice de réduction enzymolytique.

Les parties basales et même les parties médianes en contiennent fort peu. Le réducteur qui forme à ce niveau la presque totalité des glu-

cides est riche en glucose et le pouvoir rotatoire après hydrolyse reste positif.

Ces résultats rappellent de très près ceux qu'AUGEM [17] a obtenus avec l'*Iris germanica* (p. 23).

Il en va de même pour les hampes florales (17, p. 29). Ici encore le pouvoir rotatoire après hydrolyse reste positif; le réducteur forme la presque totalité des glucides et le glucose y prédomine.

Le glucide hydrolysable est vraisemblablement le saccharose; mais les variations polarimétriques observables sont trop faibles pour que la

TABLEAU VII. — *Hampes florales.*

	$[\alpha]_1$	$[\alpha]_2$	R.	S.	T.	OBSERVATIONS
Extrémité	+ 24°	+ 14°	2,52	0,32	2,84	
Extrémité	+ 24°	+ 8°	2,10	0,30	2,40	Fleurs en boutons.
Extrémité	+ 25°	+ 5°	2,60	0,60	3,30	
Extrémité	+ 54°	— 5°	1,10	0,52	1,62	Fleurs passées.
Base	+ 31°	+ 6°	1,50	0,62	2,12	Fleurs passées.

mesure de l'indice de réduction présente quelques garanties; le moindre écart de lecture le fait varier de 20 %.

Les capsules vertes ne contiennent que fort peu de glucides: la déviation polarimétrique de l'extrait convenablement concentré est à peine sensible et l'hydrolyse ne la modifie presque pas.

Les graines non encore mûres qu'elles contiennent forment de petits trièdes blancs, longs de trois millimètres à peine et jaunissant rapidement à l'air. Il est très laborieux d'en extraire une quantité suffisante pour l'analyse.

On trouve :

	$[\alpha]_1$	$[\alpha]_2$	R.	T.
Mars 1928	+ 13°	— 45°	0,93	3,00
Mars 1929 (sur 40 gr.)	+ 23°	— 57°	0,70	2,50

On voit que le pouvoir rotatoire direct, moins fortement positif que dans la tige à la chute des fleurs, fait place, après hydrolyse, à un pouvoir rotatoire algébriquement très inférieur à celui du sucre interverti. Il est assez curieux de retrouver ici, à si grande distance du tubercule et par delà les tissus de la tige chimiquement si différents, le type à peu près exactement reproduit du tubercule de Mars. La graine en voie de développement contiendrait-elle le principe lévogyre des tubercules? Si l'on fait agir la sucrase, on constate que son action se limite à la formation en dix-huit heures de 0 gr. 57 de réducteur, avec une variation polarimétrique de soixante-douze minutes (l'addition de saccharose dans ce même milieu, en fin d'hydrolyse, à la concentration de 2 gr. pour 100, provoque en deux heures une variation de 2°,46). Ce

n'est donc pas le saccharose principalement que la sucrase touche dans la graine nouvelle. Le milieu chimique sur lequel elle travaille semble bien analogue à celui qui dans le tubercule contemporain contient déjà l'asphodéloholoside, ou du moins quelqu'un de ses prédécesseurs.

Autant qu'on en peut juger par ces données analytiques un peu sommaires, il se passe ici quelque chose d'analogue à ce que AUGEM a signalé dans les graines non mûres d'*Iris pseudacorus* et d'*Iris foetidissima* (17, p. 33). Et l'analogie paraît se poursuivre encore au delà; dans la graine mûre d'Iris les lévulosides font place à des produits plus condensés, où les mannosides et les pentosides prédominent.

Nous n'avons pas pu faire l'analyse des graines mûres d'*Asphodelus microcarpus* : la séparation de l'albumen et du tégument de ces organes minuscules est d'une difficulté insurmontable. Mais DUBAT [18] dans un travail très consciencieux a pu étudier les graines d'*Asphodelus luteus* : il a trouvé pour 100 grammes, après hydrolyses diverses :

Sucre interverti (saccharose)	1,63
Mannose (mannanes)	8,35
Pentoses (xylanes)	0,66
Glucose (<i>sic</i>) [?]	7,28
Autres réducteurs	0,34
Glucides totaux	18,26
Le galactose était absent.	

On peut donc conclure avec certitude à l'absence du principe lévogyre dans les feuilles; son absence est très probable dans les tiges, même au stade de la floraison où AUGEM a trouvé des lévulosides chez les deux espèces d'Iris ci-dessus, et même au voisinage immédiat des fleurs. En ce qui concerne les graines, la question n'est pas absolument résolue : mais tout porte à croire que leur cas est le même que celui des graines d'Iris dont le rhizome contient un lévuloside.

VI. — Autolyse.

Le recensement que nous venons de faire des glucides constituant la réserve hydrocarbonée des tubercules doit être complété par l'étude des transformations qu'ils peuvent subir par autolyse lorsqu'on les réduit en pulpe.

Les expériences ont été conduites de la façon suivante. Les tubercules, lavés à grande eau et brossés, sont découpés en cossettes. Un lot est immédiatement fixé; le jus est réparti en fractions égales; les cossettes sont pesées et partagées en autant de fractions que l'on broie et mélange au jus dans des bocaux que l'on bouche après avoir ajouté 1 % de fluorure de sodium et une couche de toluène. Chaque lot contient

50 gr. de cossettes fraîches et 150 cm³ de liquide. Ce sont les témoins⁽¹⁾.

On divise le reste des cossettes en lots égaux aux précédents (50 gr.) ; elles sont soigneusement broyées, et introduites dans des bocaux avec les eaux de lavage que l'on complète au volume des témoins (150 cm³), avec fluorure et toluène. Certains lots reçoivent en outre de la sucrase.

Pour expérimenter sur le jus seul, séparé de la pulpe, on épuise des cossettes broyées, en poids convenable, par de l'eau tiède à deux reprises pendant plusieurs heures, et les exprime chaque fois très fortement à la presse. Le jus est divisé, étendu à volume convenable, additionné de fluorure et, éventuellement, de sucrase.

Une analyse initiale est faite pour chaque catégorie, et répétée ensuite à intervalles plus ou moins éloignés. Toutes ont été faites sur la totalité d'un bocal. Le jus séparé par filtration est réuni à celui que l'on obtient en pressant la pulpe ; on le défèque, le ramène par concentration à un volume convenable, le même pour tous ; les hydrolyses sont faites simultanément, au même pH. On s'est assuré enfin que soit les pulpes, soit les précipités plombiques, ne retenaient pas de quantités de glucides capables de fausser les résultats.

Trois autolyses ont été conduites de cette façon à la température du laboratoire.

La première du 9 au 30 novembre 1928.

La seconde du 10 décembre 1928 au 10 février 1929.

La troisième du 3 juin au 10 septembre 1929.

Elles correspondent d'une part aux périodes de grande activité hydrolysante, d'autre part au début de la période de repos.

Deux autres autolyses ont été faites en mai et septembre 1927 suivant une méthode un peu différente.

On peut tirer de l'ensemble des résultats les conclusions suivantes :

1° L'action de la chaleur, et elle seule arrête toute évolution chez les témoins même après quatre mois.

2° Le jus frais exprimé et séparé de la pulpe n'évolue pas sensiblement, que la séparation ait été réalisée dès le début, ou qu'on l'ait opérée seulement après un certain temps (juin 1927).

	RÉDUCTEUR % en grammes
{ 10 décembre 1928	1,09
{ 10 janvier 1929	1,51
{ 10 février 1929	1,88
{ 3 juin 1929	0,16
{ 10 août 1929	0,50
{ 1 ^{er} juin 1927	0,37
{ 15 juin 1927	0,50

1. L'addition de NaF s'est montrée nécessaire, au moins en été. Il n'y a pas lieu d'incriminer son influence possible sur l'autolyse : celle-ci a présenté la même allure sur des échantillons exempts de fluorure.

Le jus de Topinambour, dans les mêmes conditions, donne des résultats bien différents [19]; il en est de même de celui de Chicorée, et, à un moindre degré, de celui de Dahlia. Si, comme on l'a vu, il y a lieu d'admettre que l'équivalent des transformations hivernales chez les Composées se retrouve ébauché dans le tubercule d'Asphodèle au cours de l'été, on devrait s'attendre à avoir, en décembre, une autolyse bien plus marquée.

3° Le jus maintenu en présence de la pulpe évoluée, mais sans atteindre jamais l'hydrolyse totale.

RÉDUCTEUR FORMÉ par autolyse	RÉDUCTEUR TOTAL	DURÉE DE L'AUTOLYSE
5,80	7,90	30 mai-18 juillet.
2,20	3,95	30 septembre-5 novembre.
2,20	6,90	9 novembre-30 novembre.
3,36	5,80	10 décembre-10 février.
1,98	4,70	3 juin-10 septembre.

4° L'addition de sucrase a un effet certain. Le réducteur formé en sa présence dépasse à la fois celui que donne l'autolyse seule et celui qu'elle fait apparaître dans les témoins chauffés. Elle agit également sur le jus isolé. Une seule fois l'hydrolyse à peu près totale a été obtenue.

RÉDUCTEUR FORMÉ par autolyse	RÉDUCTEUR TOTAL	DURÉE DE L'AUTOLYSE
2,27	4,00	30 septembre-5 novembre.
4,64	6,90	9 novembre-30 novembre.
4,26	5,80	10 décembre-10 février.
4,50	4,70	3 juin-22 juillet.

5° On ne constate ici aucune variation saisonnière, comme chez l'Iris [17] dont les lévulosanes, d'après AUGEM, sont, au cours de l'autolyse, hydrolysés rapidement à l'époque de la floraison, et nullement au dehors (p. 19).

Le résultat, avec l'Asphodèle, paraît peu variable et est toujours médiocre. L'addition de pulpe de rhizome — région du bourgeon foliaire qui est active à n'en pas douter — n'a pas eu d'effet supérieur à celui de la sucrase, qu'il contient d'ailleurs, comme on s'en est assuré.

Somme toute, le tubercule ne semble à aucune époque posséder le matériel diastasique nécessaire à la dégradation complète de ses glucides. Les transformations réalisées sont limitées à peu près au même degré que l'action de la sucrase sur les extraits déféqués. Est-ce la sucrase qui les produit en fait au cours de l'autolyse? On pourrait être tenté de le nier pour la raison que le jus extrait de la pulpe en présence d'une quantité suffisante d'eau tiède et après très forte expression ne semble pas renfermer cette diastase.

Mais G. BERTRAND [20] ne s'est-il pas trouvé en présence d'un phénomène analogue dans le cas de la pectase de certains fruits acides ? Constatant que le jus de ces fruits ne coagulait pas la pectine, Frémy en avait conclu qu'il ne contenait pas de pectase ; on avait affaire, pensait-il, à une pectase insoluble, restant dans la pulpe ; à la différence de la pectase des carottes qui, étant soluble, passait dans le suc d'expression. G. BERTRAND a montré que seule l'acidité de ces fruits était en cause ; que la pectase, bel et bien soluble et présente dans le suc, était inactivée par l'acide et qu'il suffisait d'une neutralisation partielle pour lui permettre de manifester ses propriétés.

Il a montré également qu'une acidité même élevée peut ne pas être un obstacle à l'action de l'enzyme si celle-ci est suffisamment abondante et si le milieu est suffisamment riche en sels de calcium. L'action diastasique est donc ici conditionnée par un juste équilibre entre l'acidité d'une part et la richesse en ferment et en sels de calcium d'autre part.

Ce qui est vrai de la pectase, diastase coagulante, peut-il être étendu à la diastase hydrolysante qui agit sur l'asphodéloside au cours de l'auto-lyse ? Le suc d'asphodèle, isolé de la pulpe, a un pH de 5,5 et est assez riche en tampons. Ces conditions sont compatibles, on l'a vu plus haut, avec l'action de la sucrase *surajoutée*, puisque, après cette addition, l'hydrolyse va aussi loin dans le jus isolé que dans le jus maintenu en présence de sa pulpe. Mais il est possible aussi qu'elles puissent ne pas convenir à une diastase dont le pH optimum ne serait pas celui de la sucrase de levure, ou que le jus, trop acide pour laisser agir un ferment présent en faible quantité, ne le soit pas assez pour le paralyser s'il est plus abondant.

Soit donc qu'il s'agisse ici d'un excès relatif d'acidité, soit que le jus manque d'un facteur diastasique que retiendrait la pulpe et qu'apporterait la sucrase de levure, le rapprochement avec les conditions d'action de la pectase trace la voie à des expériences concluantes qui n'ont pas encore pu être faites.

DEUXIÈME PARTIE

L'ASPHODÉLOHOLOSIDE ⁽¹⁾

I. — Extraction et purification du principe lévogyre.

Les analyses précédentes ont démontré que la période estivale était la plus favorable à l'isolement du principe lévogyre : il atteint alors sa concentration maxima et les tubercules contiennent le minimum de réducteur et de saccharose.

1. *Extraction.* — L'épuisement des tubercules, la défécation et la concentration de l'extrait sont conduits comme il a été décrit plus haut. Pour éliminer l'excès de plomb, on doit cependant éviter l'emploi du carbonate, qui donnerait de l'acétate difficile à séparer par la suite : il faut employer l'acide sulfurique, ou l'hydrogène sulfuré.

L'extrait évaporé avec précaution, à cause de son acidité inévitable, peut être amené à la concentration voulue pour être précipité par l'alcool, c'est-à-dire à l'état de sirop très épais : en le triturant alors avec de l'alcool à 95°, à plusieurs reprises, on obtient, non sans pertes, un magma visqueux, s'étirant en tresses blanches, que l'on peut dessécher à l'étuve à 40°, et réduire en poudre après un séjour plus ou moins long dans le vide sulfurique. Ce procédé est peu avantageux en ce qui concerne les purifications ultérieures.

Il est préférable de passer par l'intermédiaire du composé barytique. L'extrait neutralisé par la baryte est d'abord concentré jusqu'à une teneur d'environ 15 à 20 %. On lui incorpore alors à froid de la baryte hydratée qui s'y dissout en abondance (200 gr. dans un demi-litre de solution à 15 %).

A aucun moment on n'observe de précipité, pas plus d'ailleurs que si on ajoute au sirop une solution de baryte concentrée et bouillante. Dès

1. On emploiera également pour le désigner le terme « asphodéloside ».

que la baryte ne se dissout plus, on ajoute de l'alcool en quantité convenable déterminée par un essai préalable. Sous son action il se sépare de la solution des flocons blancs qui s'agglomèrent en une masse brune et molle autour de l'agitateur (Préc. 1).

Si l'on ajoute encore de l'alcool, les flocons ne s'agglomèrent plus et restent à l'état de masse friable et blanche (Préc. 2).

Les concentrations alcooliques pour lesquelles ces résultats sont atteints ne dépassent pas 15 % pour le premier, et 25 % pour le second précipité. L'addition d'une nouvelle quantité d'alcool donne encore un peu de précipité friable (Préc. 3). Si on le sépare, on peut encore après vingt-quatre heures de repos recueillir celui qui se dépose lentement dans la solution (Préc. 4).

Voici, à titre d'exemple, les proportions et les compositions de ces différents précipités sur 14 litres de solution contenant (avant l'élimination du plomb) environ 1.100 gr. de glucides, et ramenés ensuite à 6.700 cm³.

	GLUCIDES	$[\alpha]_1$	$[\alpha]_2$
Précipité 1.	370 gr.	— 16°,5	— 65°
Précipité 2	330 gr.	— 15°,5	— 68°
Précipité 3	93 gr.	— 11°	— 58°
Précipité 4	19 gr.	— 10°,6	— 64°
Resté dans l'alcool.	100 gr.	— 14°	— 70°
Resté dans les précipités de CO ² Ba			
(1, 2, 3)	58 gr.	»	— 62°

Les glucides manquants sont sans doute restés, au moins en partie, dans le précipité barytique obtenu, après élimination du plomb par SO⁴H², dans le but de ramener la solution à la neutralité, avant l'évaporation.

Chacun de ces précipités, aussitôt rassemblé, est dissous dans de l'eau tiède, et traité par l'acide carbonique. Le carbonate de baryum fortement coloré en brun est filtré sur Büchner, et le traitement repris jusqu'à cessation de précipité. On peut en diluant la solution obtenir une précipitation nouvelle assez notable, et en outre, en la chauffant, provoquer celle de la base restée dissoute à l'état de bicarbonate. Mais, toutes ces précautions étant prises, il reste toujours, dans ce milieu sensiblement neutre, de la baryte en quantité appréciable, bien que très inférieure à celle que le CO² a éliminée (provenant sans doute, au moins pour une part, des sels de baryum des acides organiques contenus dans le jus de diffusion). Il faut la précipiter par l'acide sulfurique, et la précipitation n'est totale qu'au pH de virage du méthyl-orange.

1. Puisque la baryte ne peut être éliminée totalement par CO², on pourrait être tenté de l'éliminer uniquement par SO⁴H², ce qui simplifierait les manipulations. Mais le dépouillement de la matière colorante se fait alors très mal.

Cette opération, acidifiant fortement le milieu, ne doit être faite, si on veut éviter les risques d'hydrolyse, qu'avec précautions, et le plus tard possible. La solution assez diluée peut être avantageusement concentrée, après traitement au gaz carbonique, et l'on n'achèvera par l'acide sulfurique qu'au moment de la précipitation alcoolique.

Celle-ci se fait comme la précédente sur le sirop aussi épais que possible, et l'on obtient de la même façon, après séchage à l'étuve, écrasement au mortier, et séjour dans le vide sulfurique, une poudre, dont la teneur en réducteur et en cendres marque un progrès très net sur celle que l'on obtient sans passer par le complexe barytique.

2. *Purification.* — Comment convient-il ensuite de poursuivre la purification ? Plusieurs procédés ont été essayés :

1° *Traitement par l'alcool à froid ou à chaud.* — Le traitement ne mène à rien. Le produit est en effet beaucoup trop soluble dans un alcool assez dilué pour éliminer les sels.

L'élimination du réducteur ne se fait pas mieux : le résidu appauvri en réducteur l'est encore relativement davantage en lévuloside.

2° *Nouvelle précipitation barytique.* — Le tableau ci-dessus montre que le fractionnement est assez médiocre ; en outre une précipitation barytique suppose une nouvelle évaporation en milieu acide, inévitable si l'on ne veut pas introduire de sulfate de sodium, et celle-ci, quelques précautions que l'on prenne, avec les procédés ordinaires, fait réapparaître de faibles quantités de réducteur à la place de celles qu'on cherchait à éliminer.

3° *Dialyse.* — Ce procédé nous a paru le plus efficace ; il a été adopté malgré les pertes qu'il entraîne. La solution, ramenée après élimination de la baryte, par addition très modérée de soude, à un pH voisin de 5,5, est évaporée prudemment jusqu'à une teneur en glucides de 20 % environ. Elle est dialysée dans des sacs de collodion serré, par fractions de 30 cm³, contre 250 cm³ d'eau distillée, pendant six heures. Le contenu des sacs est réuni, évaporé à nouveau, et redialysé une seconde et au besoin une troisième fois. Quant au liquide extérieur on peut, après l'avoir concentré, le soumettre de nouveau à la dialyse et récupérer une certaine quantité de produit.

Les solutions dialysées, filtrées, sont évaporées et desséchées, sans aucune précipitation alcoolique, dans le vide sulfurique (*).

500 gr. de poudre brute ont donné 150 gr. de produit de pureté convenable, extrait des Asphodèles de Beyrouth. Un premier lot, moins

1. L'acétylation à froid par l'anhydride acétique du produit dissous dans la pyridine pourrait, semble-t-il, conduire à une bonne purification. Les réactifs nécessaires nous ayant manqué au dernier moment, il n'a pas été possible d'appliquer en grand ce procédé.

abondant, fourni par les Asphodèles de l'Oisans, permettra de constater l'identité du principe lévogyre accumulé dans deux types aussi éloignés que possible tant par leur aspect morphologique que par leur habitat.

3. *Humidité. Cendres. Réducteur.* — La poudre ainsi purifiée est parfaitement blanche et insipide.

Elle est extrêmement hygrométrique : déposée sur un verre de montre elle se transforme très rapidement en gouttelettes poisseuses.

Chauffée à l'air libre à 110°; elle foisonne (jusqu'à décupler de hauteur), et se met en boules qui crépitent quand on les touche.

Elle ne brunit légèrement qu'après un séjour de trois heures à 115°-120°, et à ce moment la dessiccation est déjà complète.

Les pertes de poids observées ont été :

Après quatre heures à 105°	3,5 %
Après trois heures de plus à 100° dans le vide en présence de P ² O ⁵	3,9 %

D'ailleurs la dessiccation se poursuit lentement, en présence de SO⁴H², dans un vide intermittent. Après un mois la perte se réduisait à 2,3 %.

Calcinée, la poudre donne un champignon énorme, qui complique passablement l'incinération. Cendres trouvées : 4,1 % (1).

Le réducteur, dosé brutalement, s'élevait à 2,1 % du produit sec. Mais les produits d'hydrolyse n'interviennent pas seuls dans ce chiffre, et la substance elle-même non hydrolysée doit, comme le saccharose, suivant MAQUENNE [21], exercer un pouvoir réducteur propre, ou influencer, par l'intermédiaire du milieu cuprique, la réduction produite par les hexoses qui lui sont mélangés.

1° 20 cm ³ traitement ordinaire	86 milligr., 5 de Cu.
2° 20 cm ³ portés à l'étuve à 70° et mélangés aux réactifs également à 70°, puis quinze minutes à cette température	63 milligr., 7 de Cu.

Cette double opération, faite sur les produits d'hydrolyse, a donné le même poids de cuivre dans les deux cas.

On ne peut donc fixer exactement le pourcentage de réducteur préformé : il n'est pas supérieur, en tout cas, à 1,5 %.

1. Ces cendres sont alcalines, exemptes de phosphates et constituées par un mélange de carbonates solubles et insolubles, et de sulfate de baryum.

Si l'on a jugé peu utile de se renseigner sur elles plus complètement, c'est qu'elles proviennent pour une part inconnue des réactifs employés au cours de l'extraction, et qu'il serait impossible, par conséquent, d'y reconnaître quelque constituant minéral lié au glucide comme les ions phosphoriques le sont, par exemple, à l'amylopectine (EULER, *op. cit.*, 2, p. 334).

II. — Caractères physiques de l'asphodéloside.

Les caractères physiques de l'asphodéloside l'apparentent étroitement avec la Synanthrine. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions. Le sirop à basse température a donné des sphérites microscopiques, dont l'aspect à un très fort grossissement est celui de sphéro-cristaux assez typiques, sans que l'on puisse cependant, en lumière polarisée, constater de croix noire. Il n'est pas sûr que ces sphérites soient quelque chose de plus pur que la substance dissoute. On ne peut les séparer de leur eau mère que très imparfaitement, par une centrifugation énergique et prolongée; l'analyse ne révèle pas de différence notable entre ces deux fractions.

La solubilité dans l'alcool a été déterminée sur un même lot de 8 gr. 998 parfaitement desséché. Chaque résidu a été repris trois fois par de l'alcool de même titre pour s'assurer de la constance de la solubilité. Le produit était porté dix minutes au bain-marie et agité en présence de l'alcool bouillant. On laissait refroidir vingt-quatre heures le ballon couché, décantait et analysait le résidu de la distillation.

Avec l'alcool absolu, le produit est resté parfaitement friable. Avec l'alcool à 95°, la première extraction a pu se faire sur un produit bien divisé, mais le dépôt n'a plus été friable. Il a donc fallu pour les épuisements suivants, et pour les alcools de titre inférieur, ajouter au résidu assez d'eau pour le fluidifier, puis assez d'alcool bouillant pour obtenir le mélange voulu. Il se formait une suspension laiteuse qu'on maintenait dix minutes au bain-marie [22].

Résultats : solubilité à + 27° dans 100 volumes de solution alcoolique.

	SOLUBILITÉ	$[\alpha]_d$	$[\alpha]_2$
Alcool absolu	0,42	— 18°	— 62°
Alcool à 95°	0,24	— 17°	— 64°
Alcool à 90°	1,10	— 17°	— 64°
Alcool à 80°	10,80	— 18°	— 65°

Il ressort de ces chiffres que, dans ces conditions du moins, le produit reste homogène.

Le point de fusion, pris au bloc MAQUENNE, n'est pas net : vers 170° les parcelles brunissent sans fondre, elles fondent vers 210°; mais ce n'est plus à ce moment de l'asphodéloside.

Le pouvoir rotatoire a été déterminé soit sur le produit originaire de l'Oisans, soit sur celui des tubercules syriens.

(Poids corrigé des cendres, déviation non corrigée du réducteur.)

	CONC.	$[\alpha]$	L.	t.	$[\alpha]$ D.
Oisans	3,508	— 1°20'	2'	+ 15°	— 18°,6
Beyrouth.	11,664	— 4°7'	2	+ 25°	— 18°,6

Si l'on dissout dans l'eau (sol. 1) le produit déposé au sein d'une solution alcoolique, le pouvoir rotatoire obtenu par l'examen direct de cette solution aqueuse est supérieur à celui qu'on obtient après évaporation à sec de la solution et reprise par l'eau (sol. 2), le poids de glucide obtenu par hydrolyse restant inchangé.

	$[\alpha]$	R.	$[\alpha]_d$
Solution 1	— 2°	4 gr.	— 25°
Solution 2	— 1°30'	4 gr. 06	— 18°,4

La grandeur moléculaire a été déterminée par cryoscopie sur le produit obtenu directement par dessiccation de la solution aqueuse, et comparativement avec une solution de saccharose.

1° Lévéloside, 3 gr. 164.	Eau, 28 gr. $\Delta = 0^{\circ}31-0^{\circ}30-0^{\circ}32$	P. M. 682
Saccharose, 5 gr. 693.	Eau, 50 gr. $\Delta = 0^{\circ}64-0^{\circ}65$	P. M. 332
2° Lévéloside, 2 gr. 535.	Eau, 40 gr. $\Delta = 0^{\circ}165$	P. M. 718 (1)
Saccharose, 2 gr. 205.	Eau, 40 gr. $\Delta = 0^{\circ}31$	P. M. 332

L'examen cryoscopique après hydrolyse a été fait, à titre de vérification; malgré l'incertitude sur le poids actif, elle permet de conclure que les produits d'hydrolyse sont ramenés à l'état de monoses.

P. M. Lévéloside hydrolysé.	164
P. M. Saccharose hydrolysé	172

Si l'on tient compte de l'abaissement de Δ en fonction de la diminution du poids actif, le P. M. à la limite semble comporter l'association de 5 molécules de glucides simples.

III. — Hydrolyse acide de l'asphodéloside.

L'hydrolyse a été effectuée dans les mêmes conditions que celle des extraits de tubercules, c'est-à-dire par HCl; pH voisin de 2; quinze minutes au bain-marie bouillant. Le pouvoir rotatoire a été déterminé après neutralisation.

	CONC.	$[\alpha]$	L.	t	$[\alpha]_2$
Oisans	2,82	— 3°46'	2	+ 15°	— 66°,8
—	2,82	— 5°40'	3	+ 15°	— 66°,9
Beyrouth.	5,58	— 7°20'	2	+ 26°	— 65°,7
—	2,79	— 3°40'	2	+ 26°	— 65°,7

On retrouve ici le fait déjà signalé au sujet de la graminine [23] et de l'irisine [17], à savoir que l'hydrolyse semble se produire sans que le poids de réducteur formé dépasse celui de l'holoside sec.

1. J'ai demandé cette seconde détermination à mon collègue, M. COMISSOPOULO, et l'en remercie.

En voici la réédition dans le cas de l'asphodéloside :

Solutions :

A. Lévuiose séché à 90°	4 gr. 069
Dosé (Bertrand)	4 gr. 05
α à + 29°	— 7°
$[\alpha]_D$	— 86°
Ce poids est dissous dans 100 cm ³ .	
B. Solution de lévuloside parfaitement desséché (dans 100 cm ³)	4 gr. 2

On hydrolyse simultanément les solutions A, B, et un mélange à parties égales de A et de B, dans les mêmes conditions de dilution et d'acidité. On trouve :

SUR 10 CM ³ A 1/10	A	B	AB
Cuivre, en milligrammes	78	82	79
Substance introduite, en milligrammes	40,7	42	41,5
Substance dosée, en milligrammes	40,0	42,4	40,5

Le cuivre précipité est donc très sensiblement égal à celui que fournit le même poids de lévulose. Il y a cependant une légère augmentation qui n'est peut-être pas fortuite.

L'hydrolyse par l'acide acétique à 10 % n'est complète qu'au bout d'une heure: elle conduit aux mêmes résultats. L'acide benzène-sulfonique à chaud donne un rendement un peu plus élevé (2,4 gr. au lieu de 2,1); le pouvoir rotatoire est abaissé, comme l'avait noté HILDT pour le lévulose [24]. A froid, l'hydrolyse poursuivie pendant un mois avec l'acide N à 20 % donne 3 gr. 45 au lieu de 3 gr. 35 et $[\alpha]_D = -70^\circ$. On ne peut donc pas écarter l'hypothèse que l'hydrolyse du glucide se fait avec fixation d'une certaine quantité d'eau.

IV. — Nature des produits d'hydrolyse.

On ne trouve dans les produits d'hydrolyse ni pentose, ni mannose, ni galactose.

On ne peut d'abord obtenir aucune des réactions de coloration caractéristiques des pentoses [25]; en outre, les glucides formés par l'hydrolyse fermentent en totalité sous l'action de la levure. 75 cm³ de solution d'asphodèle à 2,32 % sont additionnés de 4 gr. de levure. La fermentation est achevée en moins de vingt-quatre heures; il reste moins de 0 gr. 02 % de glucides non fermentés.

L'oxydation nitrique ne donne pas d'acide mucique, et il ne se forme pas d'hydrazone à froid.

A chaud, la phénylhydrazine donne en abondance de la glucosazone.

En se mettant dans les conditions décrites par MAQUENNE, 1 gr. d'asphodéloside hydrolysé donne 0 gr. 50 d'osazone, tandis qu'un mélange de 0 gr. 8 de fructose et de 0 gr. 2 de glucose, traité simultanément, en a donné 0 gr. 54.

Les deux osazones fondent en même temps à $+230^{\circ}$ au bloc MAQUENNE.

Si l'on filtre bouillante la solution où les osazones ont précipité, il ne se forme par refroidissement qu'une très minime quantité de cristaux dont le point de fusion ($+213^{\circ}$) indique qu'il s'agit plutôt d'un reste de glucosazone impure, que de l'osazone, précipitant à froid, d'un glucide différent des précédents, et dont la masse serait extrêmement faible.

4. *Présence de lévulose.* — Le lévulose, produit dominant de l'hydrolyse, a été caractérisé par la formation de lévulosate de chaux et par celle de méthylphénylosazone.

Lévulosate de chaux. — 40 cm³ de solution contenant 2 gr. 7 d'asphodéloside sont mélangés avec 3 gr. de chaux en suspension dans 20 cm³ d'eau; le tout est porté à 30° , puis filtré sur un entonnoir tiède dans un ballon entouré de glace. Il se fait une abondante cristallisation. Le précipité est lavé à l'eau glacée. On le décompose par l'acide oxalique.

$$a = -1^{\circ}50 \quad R \text{ pour cent} = 1,06 \quad [\alpha] = -86^{\circ} \text{ à } +25^{\circ}.$$

On a trouvé :

0 gr. 196 de CaO pour 0,64 de réducteur.

On sait que Ch. TANRET avait cru pouvoir démontrer la présence du glucose dans les produits d'hydrolyse de l'inuline, en opérant la séparation progressive du lévulose sous forme de lévulosate de chaux et constatant l'accumulation dans les eaux mères d'un produit dextrogyre. Nous avons tenu à obtenir dans notre cas la répétition de ce phénomène dont l'interprétation est, comme l'on sait, différente de celle que lui donnait Ch. TANRET. Les eaux mères ont été débarrassées de chaux par l'acide oxalique.

On trouve :

$$a = -1^{\circ}12 \quad R \text{ pour cent} : 1,44 \quad [\alpha] = -41^{\circ}.$$

Elles ont été ensuite concentrées et traitées à nouveau par la chaux. Le précipité était encore du lévulose pur $[\alpha] = -88^{\circ}$: les eaux mères avaient passé à $[\alpha] = -36^{\circ}$.

Du lévulose pur traité de la même façon, aussi expéditivement que possible, a donné :

$$\begin{array}{ll} \text{Pour les précipités} & [\alpha]_D = -88^{\circ} \text{ à } +20^{\circ} \\ \text{Pour les eaux mères.} & [\alpha] = -69^{\circ} \end{array}$$

Si donc la présence de lévulose est démontrée, celle d'un satellite dextrogyre ne l'est pas.

Méthylphénylosazone. — On a opéré parallèlement sur 0 gr. 4 de lévulose pur dissous dans 5 cm³, et 0 gr. 25 de lévuloside hydrolysé dans 4 cm³. On a ajouté respectivement 1 cm³ et 0 cm³ 5 d'hydrazine, de l'alcool jusqu'à clarification et 1 cm³ d'acide acétique à 1/2. La solution de lévuloside s'est troublée légèrement, a pris une coloration plus intense et les cristaux s'y sont formés plus tard. Après vingt-quatre heures, les deux liquides étaient pris en masse qui pouvait se séparer du verre en gardant sa forme conique. Lavés à l'alcool à 10° à plusieurs reprises, mis en suspension dans le même alcool et chauffés, filtrés bouillants, ils donnent des cristaux d'aspect microscopique identique (très longues aiguilles, parfois bifides), fondant en même temps au bloc MAQUENNE à +154°.

2. *Présence d'un sucre aldéhydique.* — La présence d'un sucre aldéhydique dans l'hydrolysate doit entraîner la propriété de subir à froid l'oxydation par le brome et l'iode; on peut en même temps doser ce sucre, soit par la diminution du réducteur (cas du brome qui s'élimine facilement), soit par la quantité d'iode fixée par suite de l'oxydation. Inutile d'insister sur les difficultés de la méthode, qui sont assez connues.

Solutions utilisées :

A. Asphodéloside à 2 gr. 675 % :

$$a : -3^{\circ}32' \text{ à } +25^{\circ} \quad [\alpha]_D : -65^{\circ},5,$$

Ce qui correspond sensiblement à une partie de glucose pour quatre de lévulose :

B. Mélange de fructose et de glucose à 2 gr. 795 % :

$$a : -3^{\circ}26' \text{ à } +25^{\circ} \quad [\alpha]_D : -61^{\circ},5,$$

$$\text{soit : F : } 2,25 \% \quad G : 0,54 \%$$

Les deux solutions sont très exactement neutralisées. En outre, solution de fructose à 2,5 % (C) et solution de glucose à 0,5 % (D).

Oxydation par l'iode. — Le tableau suivant donne les quantités de sucre aldéhydique trouvées dans 5 cm³ de chaque solution, en employant les techniques proposées par O. LIÉVIN [26], H. COLIN [27] et PAUCHARD [28].

Sucre aldéhydique en milligrammes

(les chiffres théoriques sont entre parenthèses) (1).

	LIÉVIN	COLIN	PAUCHARD
A. (432 milligr.)	24,3	25,7	22,5
B.	31 (27)	25 (27)	32 (27)
C.	»	11 (0)	7 (0)
D.	»	28,6 (25)	25 (25)

1. O. LIÉVIN. Iode N/10 6 cm³. Soude N/10 9 cm³; Eau q. s. p. 50 cm³ (dix minutes). — H. COLIN. Iode N/10; 10 cm³. Sol. alc. de phosphate 10 cm³ (une heure). — PAUCHARD. Iode N/10 5 cm³. Carbonate de sodium saturé 3,8 cm³ (deux heures et demie à 0°-2°).

On voit que le fructose fixe une quantité d'iode importante. Mais il faut noter que cette fixation diminue nettement lorsque le fructose est en présence de sucre aldéhydique.

TECHNIQUE LIÉVIN	IODE FIXÉ N/10
Lévulose seul 5 cm ³	0 cm ³ 9
Glucose seul 5 cm ³	3 cm ³ 15
Mélange des deux	3 cm ³ 55

Oxydation par le brome. — Les mêmes solutions à raison de 5 cm³ sont additionnées de 3 cm³ d'eau de brome saturée fraîche et analysées après quatre jours à + 25°. Le brome est chassé par un rapide courant d'air dans le liquide chaud. On étend à 25 cm³ et dose le réducteur dans une partie aliquote.

*Milligrammes de réducteur dans les 25 cm³
(les chiffres théoriques sont entre parenthèses).*

	ASPHODÉLOSIDE DE SYRIE
A. (132 milligr.)	115,5
B.	111,5 (112)
C.	118 (125)
D.	Traces (0)

Une autre détermination faite sur l'Asphodèle de l'Oisans a donné pour une prise d'essai de 112 milligr. un reste de 92 milligr. Le témoin, contenant 56 milligr. de fructose et 10 milligr. 2 de glucose, a donné un reste de 54 milligr. 4.

Le rapport du sucre oxydé au sucre non oxydé correspond, par conséquent, dans ces différents essais à 1 molécule du premier, pour 5 ou 6 du second.

La réalité du phénomène d'oxydation ressort également de l'augmentation d'acidité sous l'action du brome.

Une solution d'asphodéloside contenant 0 gr. 419 de glucide a été traitée par l'eau de brome en même temps qu'une solution contenant dans le même volume 0 gr. 41 de lévulose.

Les volumes de soude N/10 nécessaires pour saturer l'acidité initiale (après élimination du brome) étaient respectivement 10 cm³ et 9 cm³.

La solution d'asphodéloside a présenté une acidité finale correspondant à 32 cm³ et la solution de lévulose à 18 cm³ de soude N/10; la différence (compte tenu des acidités initiales) est donc de 13 cm³ N/10.

Le poids du sucre aldéhydique calculé d'après l'équation d'oxydation théorique est de 78 milligr.; c'est sensiblement le cinquième du poids de glucide soumis à l'action du brome (83 milligr.).

3. *Le sucre aldéhydique est du glucose.* — Dans l'hypothèse où le fructose et le glucose constituent à eux seuls les produits d'hydrolyse, la connaissance du pouvoir rotatoire $[\alpha_x] = -66^\circ$ permet de déterminer

le rapport G/F. Sa valeur voisine de 0,20 est assez bien d'accord avec les résultats des oxydations par le brome et l'iode.

On constate d'ailleurs en épuisant les produits d'hydrolyse par l'alcool absolu une élévation progressive du pouvoir rotatoire qui atteint finalement — 44°. En soumettant ces fractions à l'oxydation iodique, on voit augmenter parallèlement la proportion de sucre aldéhydique; elle s'élève dans le dernier résidu à 40 %. Il se confirme ainsi que le lévulose est bien accompagné d'un satellite aldéhydique et probablement dextrogyre. Pour caractériser le glucose avec certitude et en fixer la proportion, la synthèse du méthylglucoside β a été réalisée sous l'action de l'émulsine dans l'alcool méthylique à 70 % en poids suivant la méthode, décrite partout, de BOURQUELOT et BRIDEL [29]. 10 gr. d'asphodéloside sec et purifié sont hydrolysés et évaporés après neutralisation exacte. On termine l'opération dans un ballon taré, que l'on pèse pour connaître la quantité d'alcool méthylique nécessaire à une solution contenant 70 % en poids. On ajoute 1 gr. d'émulsine.

Réducteur initial (3 octobre)	12,4 %
Le 12 octobre	11,6 %
Le 25 octobre	11,0 %
Le 4 ^{er} novembre	10,9 %
Le 14 novembre	10,9 %

L'émulsine récupérée se montrant active sur le salicoside, l'opération est considérée comme terminée. 5 cm³ de liquide sont évaporés à sec à basse température et étendus à 20 cm³. $\alpha = -4^{\circ}36'$.

En admettant que le réducteur disparu représente du glucose transformé en méthylglucoside, le poids de ce dernier serait 1,62 %.

La déviation calculée serait donc : — 4°50' (solution diluée au quart). La concordance est satisfaisante, surtout si l'on admet la présence possible d'une quantité de glucose très légèrement supérieure à celle qui a été calculée dans l'hypothèse que l'équilibre a été exactement atteint, et l'a été pour une concentration alcoolique de 70 % exactement.

L'extraction du méthylglucoside de ce milieu devait être tentée puisque BOURQUELOT et BRIDEL l'ont réalisée avec une proportion de glucose ne dépassant pas un douzième [29].

Le sirop obtenu par distillation de l'alcool méthylique dans le vide a été épuisé par l'éther acétique bouillant. Après plusieurs essais infructueux pour faire cristalliser la solution éthérée, on a finalement chassé l'éther acétique, repris par l'eau, et le sirop a fourni de larges cristaux lamellaires. La quantité de ces cristaux, qu'il a fallu nettoyer minutieusement du sirop adhérent, était insuffisante pour en déterminer le pouvoir rotatoire; mais ils fondaient bien au bloc MAQUENNE entre 102° et 104° en même temps que des cristaux de méthylglucoside β authentique dont ils avaient tout à fait l'aspect et la saveur un peu amère et piquante.

V. — Hydrolyse diastasique.

Les expériences relatives à l'hydrolyse diastasique ont été effectuées :

1° En cultivant l'*Aspergillus niger* sur un milieu à base d'asphodéloholoside;

2° En faisant agir sur des solutions d'asphodéloholoside des liquides fermentaires obtenus à partir de ces cultures ou de cultures sur saccharose;

3° Ou des poudres fermentaires de même provenance;

4° Soit en soumettant ces mêmes solutions à l'action de préparations de sucrase obtenues suivant différents procédés.

I. — Culture d'*Aspergillus niger* parallèlement sur asphodéloholoside et sur saccharose.

Les moisissures se développent avec la plus grande facilité sur les extraits de tubercules d'Asphodèle, spécialement le *Penicillium glaucum*. L'*Aspergillus*, se prêtant mieux à l'obtention d'un beau mycélium, a été seul utilisé.

Quatre ballons ont été préparés avec du milieu de MOLLIARD, deux à base d'asphodéloholoside purifié à la concentration de 4,85 ‰, deux à base de saccharose à la même concentration. Ils sont ajustés au même pH.

2 octobre. Ensemencement des quatre ballons avec le même volume d'une suspension de spores d'*Aspergillus* poussé sur milieu solide (SABOURAUD).

La culture sur asphodéloholoside est manifestement plus précoce et plus vigoureuse.

5 octobre. Le liquide d'un ballon de chaque espèce est soutiré.

	ASPHODÉLOSIDÉ	SACCHAROSE
pH	3 environ.	3 environ.
α avant hydrolyse, en degrés	— 2°34'	— 4°33'
R avant hydrolyse, en grammes	4,2	4,05
α après hydrolyse, en degrés	— 5°57'	— 2°
R après hydrolyse, en grammes	3,69	4,25
$[\alpha]_t$, en degrés	— 34°	»
$[\alpha]_2$, en degrés	— 68°	»

7 octobre. Le second ballon d'asphodéloholoside est soutiré.

α avant hydrolyse, en degrés	— 1°26'
R avant hydrolyse, en grammes	0,99
α après hydrolyse, en degrés	— 1°54'
R après hydrolyse, en grammes	4,31
$[\alpha]_t$, en degrés	— 55°
$[\alpha]_2$, en degrés	— 72°

Ainsi donc, quand l'*Aspergillus* est cultivé sur l'asphodéloholoside, il ressort de l'examen de la culture que, à la différence du saccharose qui est très rapidement hydrolysé dans le liquide même, le glucide de l'Asphodèle n'est hydrolysé qu'en faible proportion. Après trois jours, en effet, sur 3 gr. 7 de glucide total il reste 2 gr. 5 de glucide non hydrolysé; et après cinq jours le glucide total dépasse encore nettement le réducteur préformé.

L'agent diastasique complet que nous trouverons si actif dans le liquide fermentaire ne diffuse abondamment du mycélium que lorsque celui-ci est mis dans les conditions spéciales de préparation de ce liquide (absence de nutrition, acidité faible ou nulle). La culture contient pourtant, à ce moment, une sucrase active vis-à-vis du saccharose.

Pour partielle qu'elle soit, cette hydrolyse réalisée dans le milieu de culture paraît bien conduire directement au même terme que l'hydrolyse acide. Si en effet on calcule le pouvoir rotatoire du réducteur formé dans ces conditions, en admettant pour la partie glucidique non hydrolysée un pouvoir rotatoire direct de -19° , on trouve -65° .

Asphodéloside non hydrolysé	3,69 — 1,2 = 2 gr. 49
Déviatiou correspondante	$\alpha = -0^\circ,95$
Déviatiou due au réducteur	$(2,5 - 0,95) = -1^\circ,55$
D'où $[\alpha]_D$ de ce réducteur.	-65°

II. *Action des liquides fermentaires.* — Les mycéliums de l'expérience précédente, une fois le milieu décanté, sont mis pendant douze heures au contact d'une première eau que l'on jette, puis quarante-huit heures au contact de l'eau que l'on soutirera comme liquide fermentaire.

Trois liquides sont ainsi obtenus :

A. Avec le mycélium jeune non sporulé récolté le troisième jour et développé sur asphodéloholoside;

B. Avec le mycélium jeune non sporulé récolté le troisième jour et développé sur saccharose;

C. Avec le mycélium récolté le cinquième jour et développé sur asphodéloholoside.

On fait agir ces liquides fermentaires soit sur une solution d'asphodéloholoside purifié à 4,5 % environ, soit sur une solution de saccharose à 2 %.

Le 8 octobre, à 10 heures les mélanges suivants sont effectués et conservés sous toluène.

- (1) Asphodéloside à 4,5 % 20 cm³ + A 20 cm³.
- (2) Asphodéloside à 4,5 % 20 cm³ + B 20 cm³.
- (3) Asphodéloside à 4,5 % 20 cm³ + A chauffé 10 cm³ (témoin).
- (4) Saccharose à 2 % 10 cm³ + A 10 cm³.
- (5) Saccharose à 2 % 10 cm³ + B 10 cm³.

Voici les résultats des examens polarimétriques successifs directs :

	8 OCTOBRE 15 heures	9 OCTOBRE 9 heures	10 OCTOBRE 9 heures	11 OCTOBRE 9 heures
1	— 5°20'	— 6°10'	— 5°42'	— 6°8'
2	— 3°10'	— 4°16'	— 5°42'	— 5°40'
4	— 30' (terminé).	»	»	»
5	— 30' (terminé).	»	»	»
1	Hydrolyse acide.	»	»	— 5°54'
3	Hydrolyse acide.	»	»	— 5°40'

En fin d'hydrolyse diastasique les quantités de réducteur formé ont été pour cent :

(1) 4 gr. 3	$[\alpha]_D = -70^\circ$
(2) 4 gr. 25	$[\alpha]_D = -65^\circ$

Il résulte de ces observations que l'activité du liquide fermentaire provenant d'une culture sur asphodéloholoside non encore sporulée

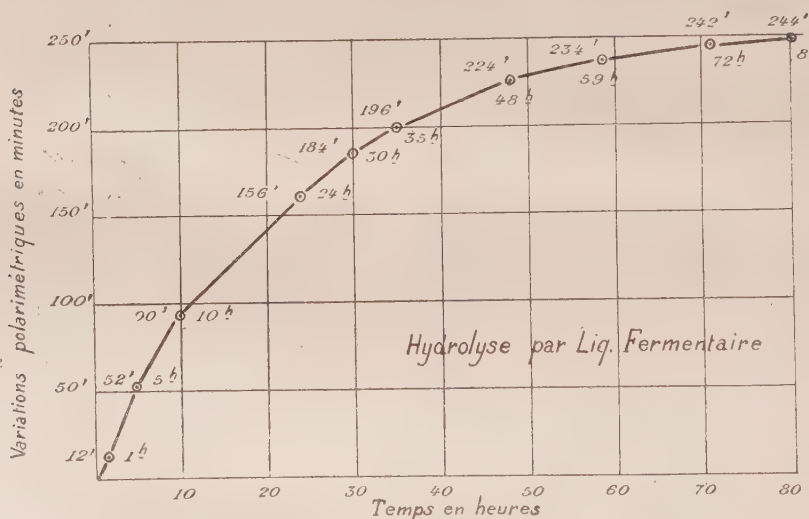


FIG. 6. — Hydrolyse par le liquide fermentaire d'*Aspergillus niger*.

est considérable : l'hydrolyse est à peu près terminée en cinq heures et son résultat ne diffère pas de celui de l'hydrolyse acide. La culture sur saccharose fournit un liquide bien moins actif, et ce fait, d'ailleurs classique, a été constaté à plusieurs reprises.

Vis-à-vis du saccharose les deux liquides ne présentent nullement cette différence.

Quant à l'inuline elle est bien hydrolysée par le liquide A, mais ne l'est pas à beaucoup près avec la même vitesse.

Les résultats fournis par le liquide fermentaire de la culture sporulée

agée de cinq jours (C) mettent d'abord en évidence une diminution d'activité. L'hydrolyse complète n'a été obtenue qu'après quatre-vingt-deux heures. La rotation a passé de $-2^{\circ}8'$ à $-6^{\circ}18'$, et le réducteur final a atteint 4,35 %.

Profitant de ce que cette hydrolyse se poursuivait dans un sous-sol à température à peu près rigoureusement invariable ($+27^{\circ}$), nous avons eu la curiosité d'en suivre la progression. Bien que l'on ne puisse évidemment tirer de là aucune conclusion générale, il nous a paru intéressant de signaler qu'elle traduit, aussi fidèlement que le comporte l'exactitude des mesures, une réaction monomoléculaire. Le ferment étant ici en grand excès par rapport au substrat (15 cm³ de liquide fermentaire mélangés à 15 cm³ de solution d'asphodéloholoside à 4,35 %) la vitesse est décroissante dès le début (*).

III. *Action de la poudre fermentaire d'Aspergillus.* — On a utilisé le mycélium développé sur saccharose après cinq jours de culture. Haché après lavage et mis en contact pendant douze heures avec 4 fois son poids d'alcool, il a été filtré sur Büchner et séché à 43° (une partie a été portée à 100° pendant une heure).

0 gr. 5 de ce mycélium ont été introduits le 20 août :

1° Dans 40 cm³ de solution d'asphodéloholoside à 7 % environ ;

2° Dans 40 cm³ de la même solution préalablement hydrolysée et ramenée au volume initial.

L'examen de l'échantillon [1] a donné :

Le 21 août : réducteur initial, en grammes	6,7
Le 22 août : réducteur initial, en grammes	6,95
α , en degrés	$-9^{\circ}8'$
$[\alpha]_D$, en degrés	-66°
Réducteur après hydrolyse acide, en grammes	7,4
Le 23 août : réducteur initial, en grammes	7,5

D'autre part l'échantillon [2] analysé à cette date fournit 7 gr. 1 de

1.	t	x	$a - x$	$\log. a - x$	$\log. \frac{a}{a - x}$	$1/t. \log. \frac{a}{a - x}$
	—	—	—	—	—	—
0.	0	250	»	»	»	»
1.	12	238	2,3765	0,0213	0,0213	
5,25	52	198	2,9067	0,1012	0,0192	
10,25	90	160	2,2041	0,1938	0,0189	
24.	156	94	1,9731	0,4248	0,0178	
29,75	184	66	1,8195	0,5784	0,0194	
34,75	196	54	1,7324	0,6655	0,0194	
48,25	224	26	1,4150	0,9829	0,0205	
59,25	234	16	1,2041	0,1938	0,0200	
72,20	242	8	0,9031	1,4948	0,0205	
81,25	244	6	0,7782	1,6197	0,0199	

α exprime la variation polarimétrique totale.

réducteur, après filtration. L'hydrolyse était donc bien complète, et il en résulte que l'activité de la poudre fermentaire est du même ordre que celle du liquide, et que les produits d'hydrolyse ne sont pas différents.

Le mycélium sec chauffé à 100° conserve ses propriétés vis-à-vis de l'asphodéloholoside comme vis-à-vis du saccharose.

IV. Action de la sucrase. — La préparation de sucrase utilisée dans cet essai a été obtenue en soumettant à l'autolyse pendant quelques jours de la levure de boulangerie (marque viennoise Maunterhefe).

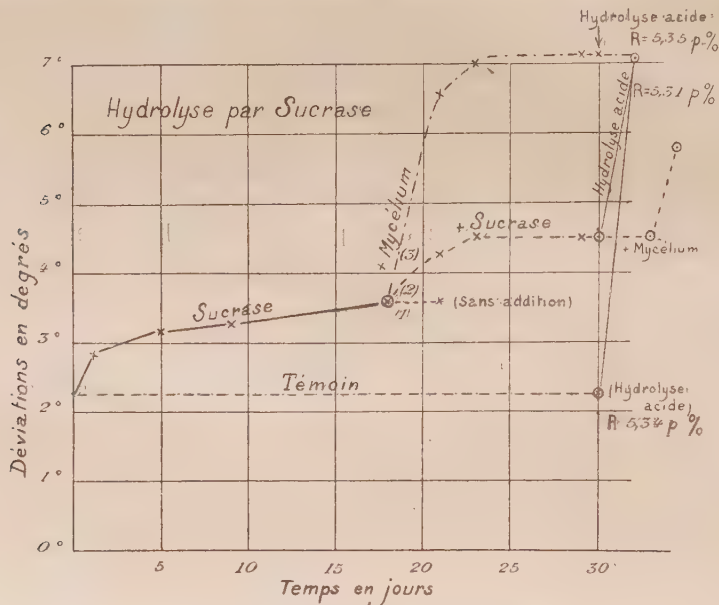


FIG. 7. — Hydrolyse par la sucrase:

L'autolysat filtré, employé à la concentration de 2,5 % en volume, dans une solution de saccharose à 5 %, produisait une variation polarimétrique de $2^{\circ}30'$ en une heure à $+25^{\circ}$.

6 gr. environ d'asphodéloholoside purifié ont été dissous dans 100 cm³ de tampon SØRENSEN (PH=5,8). La déviation initiale était à $-2^{\circ}14'$. 25 cm³ de cette solution ont été gardés comme témoin après addition de 0 cm³ 66 d'eau. Le reste a été additionné de 2 cm³ de la préparation de sucrase. L'activité de la sucrase sur le saccharose dans ce milieu a été contrôlée en prélevant 10 cm³, auxquels on a ajouté assez de saccharose pour obtenir une concentration voisine de 1 %. La variation observée a été de 1° en une heure, et de $1^{\circ}20'$ en deux heures.

L'action de la sucrase sur l'asphodéloholoside s'est poursuivie pendant dix-huit jours à la température très constante du laboratoire

(+ 25°); les variations initiales observées ont été de seize minutes en huit heures, de trente-huit minutes en vingt-quatre heures. Au dix-huitième jour la variation était stationnaire et atteignait seulement 80'.

La solution a alors été divisée en trois parties :

1° Additionnée de sucrase fraîche (concentration totale 7 ‰);

2° Additionnée de mycélium d'*Aspergillus* desséché, pulvérisé et soumis pendant une heure à 100°;

3° Additionnée de 1 cm³ d'un extrait alcoolique de mycélium concentré par évaporation.

Les résultats ont été les suivants après onze jours de contact :

1° Variation de 51';

2° Variation de 3°29';

3° Aucune variation.

Une nouvelle addition de sucrase fraîche à [1] est restée sans effet; l'introduction d'un peu de mycélium, faite plusieurs jours après sur une prise d'essai séparée, a donné en vingt-quatre heures une variation de 74'.

Le témoin n'a pas varié en un mois. D'autre part, à cette date (un mois après le début), toutes les solutions ont été hydrolysées par HCl et ont donné les résultats suivants :

Témoin : réducteur total : 5 gr. 34 ‰.

α : — 7°.

Echantillon [2] : il a donné avant et après hydrolyse les mêmes valeurs de R et de α , identiques à celles du témoin; l'hydrolyse était donc totale.

Echantillon [1] : bien que la dose de sucrase ait été trois fois renouvelée, il n'a fourni que 2 gr. ‰ de R. La déviation n'était que de — 4°26'. Après hydrolyse acide, il a fourni la même quantité de réducteur total que le témoin.

L'hydrolyse de l'asphodéloholoside par la sucrase est donc nettement incomplète.

Cette expérience, qui confirme d'ailleurs les résultats obtenus dans l'étude des tubercules, appelle différentes vérifications :

1. *Sur la nature de la préparation diastasique.* — Un nouvel essai a donc été fait en utilisant une sucrase préparée suivant le procédé de BOURQUELOT [30]. La levure fraîche (20 gr.) lavée d'abord à l'eau est fortement exprimée puis délayée dans l'alcool fort (160 cm³ à 95°). Après dix-huit heures de contact on filtre, lave à l'alcool et à l'éther, dessèche à + 38°. Une macération de cette levure a d'abord été ajustée sur la préparation précédente, vis-à-vis du saccharose, de telle sorte que les deux hydrolyses se poursuivissent rigoureusement à la même allure. Or les deux doses équivalentes vis-à-vis du saccharose se sont trouvées équivalentes vis-à-vis de l'asphodéloholoside : même vitesse de départ,

même terme au polarimètre, même quantité finale de réducteur. Si un agent diastasique autre que la sucrase se trouvait dans l'autolysat de levure, qui fût responsable de l'hydrolyse de l'asphodéloholoside, ce parallélisme se serait-il maintenu?

2. *Sur les agents capables de compléter l'action de la sucrase.*

On a vu que les diastases du mycélium ou diffusées par lui représentaient le système enzymatique complet capable de réaliser l'hydrolyse de l'asphodéloholoside. Peut-on trouver ce qu'il faudrait associer à la sucrase pour réaliser avec elle ce qu'elle seule ne peut effectuer? La pulpe fraîche de tubercule chauffée ou non est sans action sur le progrès de l'hydrolyse, comme le laissait prévoir d'ailleurs les expériences d'autolyse. Il en est de même de l'émulsine : ajoutée à une solution où la sucrase avait épuisé ses effets, elle a donné :

Déviatiou après sept jours	— 52'
Déviatiou du témoin.	— 54'

et le réducteur n'a pas augmenté.

Nous avons vu plus haut que l'extrait alcoolique de mycélium séché à 100° n'avait aucune efficacité. Il en va de même soit des liquides fermentaires chauffés, soit des poudres mycéliennes rendues inactives par chauffage en milieu aqueux, soit d'une suspension de levure entière, tuée par un séjour prolongé au bain-marie bouillant.

3. *Sur le terme auquel aboutit l'action de la sucrase.* — Quels renseignements avons-nous sur la façon dont la sucrase attaque la molécule d'asphodéloholoside? Ils se réduisent à ceci :

a) La quantité de réducteur formé sous l'action de la sucrase (exprimé en pour 100 du réducteur total possible) n'est pas invariable au moment où l'hydrolyse cesse de progresser. Trois solutions d'asphodéloholoside purifié obtenues par dilution à partir d'une même solution mère et contenant respectivement

(1) 6 gr. 4 (2) 3 gr. 05 (3) 1 gr. 52 (dosés) pour cent

(concentration vérifiée intacte en fin d'hydrolyse) sont additionnées de la même sucrase (identique à celle de l'essai précédent) à la concentration élevée de 20 %. L'hydrolyse poursuivie pendant quinze jours et stationnaire à cette date a fourni pour les deux premières solutions 73 % de réducteur, et pour la troisième 88 %. Ces valeurs sont plus élevées que celle obtenue ci-dessus avec une quantité de sucrase bien moindre.

b) Le réducteur formé a tous les caractères de celui que fournit l'hydrolyse totale, acide ou diastasique.

Si l'on calcule la déviation polarimétrique due à ce réducteur, en le supposant identique à celui que donne l'hydrolyse acide ($[\alpha]_D = -67^\circ$)

et si on ajoute à cette déviation celle qui correspond au reste de glucide non hydrolysé ($[\alpha]_D = -19^\circ$), on retrouve à peu près rigoureusement la déviation observée.

	LU	CALCULÉ
Solution à 6,1 %	— 7°	— 6°,95
Solution à 3,05 %	— 3°,34	— 3°,26
Solution à 1,52 %	— 2°,05	— 1°,96

L'indice de réduction enzymolytique du début est pratiquement égal à celui qu'on obtient en fin d'hydrolyse (1.007 et 1.040); et tous deux coïncident suffisamment avec celui que l'on calcule en transformant P grammes d'asphodéholoside, de pouvoir rotatoire -19° en P grammes de réducteur de pouvoir rotatoire -67° (1.040).

La dialyse fractionnée des solutions ayant subi longtemps l'action de la sucrase et arrivées à un état stationnaire, sans fournir un argument décisif à cette interprétation, la confirme pourtant avec netteté. En reprenant jusqu'à quatre fois la dialyse des solutions résiduelles des dialyses précédentes, on aurait chance d'y retrouver, s'il existait, le ou les fragments détachés par la sucrase de la molécule du glucide, puisque le réducteur préformé s'abaisse de 60 à 20 %. Or, on n'a jamais obtenu après hydrolyse qu'un pouvoir rotatoire voisin de -67° , soit pour le liquide dialysé, soit pour le contenu des dialyseurs.

Tout se passe donc comme si la sucrase démolissait d'emblée à fond l'édifice du glucide, mais, pour une cause indéterminée, rencontrait dans ce travail des obstacles considérables ne lui permettant pas de conduire rapidement l'hydrolyse et de l'achever (*).

Des faits analogues se rencontrent d'ailleurs en ce qui concerne l'amyrase et l'émulsine.

L'hydrolyse diastasique de l'asphodéholoside se résume donc en ceci :

1° L'action des systèmes diastases présents dans les mycéliums d'*Aspergillus* est rapide et totale; elle pourra se prêter à une étude systématique de la loi d'hydrolyse.

2° L'action de la sucrase est limitée et l'on ignore quel genre de complément pourra rendre cette action équivalente à la précédente.

3° Rien n'autorise à croire que l'hydrolyse par la sucrase se fasse par dégradation ménagée du glucide complexe : on ne voit jamais apparaître que des molécules simplifiées au maximum, celles mêmes que fournit l'hydrolyse totale.

On se retrouve ici en face du problème que se posaient les premiers

1. Dans toutes les expériences relatives à ce point on a toujours tenu à vérifier :
Que le milieu contenait encore de la sucrase très active sur le saccharose.
Que l'acidité était celle du début de l'expérience.
Que l'addition de sucrase fraîche ne faisait plus progresser l'hydrolyse.

chimistes qui prirent contact avec l'Asphodèle. Le principe fermentescible qu'ils soupçonnaient est, à n'en pas douter, l'asphodéloholoside. Et pourtant, si l'autolysat de levure ne le dégrade pas rapidement et complètement, la levure pourra-t-elle le faire fermenter?

L'expérience répond qu'en dépit de cette difficulté théorique, la levure [en l'espèce levure de boulangerie, marque citée] ⁽¹⁾ conduit rapidement à son terme la fermentation du jus de tubercules brut et pousse assez loin, dans le même intervalle de temps, celle du glucide purifié.

1 K° de cossettes a été épuisé comme à l'ordinaire, et le jus concentré à 1.430 cm³ contenait 86 gr. de glucides intacts. On a ajouté directement, sans aucune défécation, 20 gr. de levure et un peu de phosphate d'ammonium. La fermentation s'est déclarée presque aussitôt; deux jours après il ne restait que 13 % de sucre non détruit, quatre jours après 3 %. L'alcool a été distillé et dès la seconde distillation on a recueilli 45 cm³ à 92°.

Avec le glucide isolé, traité en même temps (même concentration en glucide et en levure), le reste non fermenté après quatre jours a été de 11 %. L'hydrolyse préliminaire à la fermentation a donc été conduite ici à la fois plus vite et plus complètement que sous l'action de la sucrase isolée.

1. Ce n'est évidemment pas dans ce cas la levure idéale, mais c'est la seule que l'on pouvait se procurer à Beyrouth.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1° Les espèces du genre *Asphodelus* pourvues de tubercules quel que soit leur habitat (Alpes, Provence, Syrie, Maroc) élaborent, en dehors des glucides banals, un glucide particulier auquel nous proposons de donner, conformément à la nomenclature officielle, le nom d'*Asphodéloholoside*, et qui constitue le « principe fermentescible » propre de la plante, signalé depuis près d'un siècle, mais non encore isolé.

2° Le glucide est localisé dans les tubercules et les rhizomes, et ne se rencontre pas dans les parties vertes.

3° Sa formation et son évolution réalisent un cycle annuel qui affecte l'ensemble des tubercules âgés de zéro à quatre ans environ. A la suite de l'accumulation du saccharose dans les tubercules naissants, accumulation qui débute avec le plein développement des feuilles (décembre-janvier), le nouveau glucide fait progressivement son apparition et se substitue à lui dans le contingent glucidique dont l'importance va en augmentant jusqu'à la disparition des feuilles (mai).

Chimiquement immobilisé au cours de l'été, il semble au début de l'automne subir une régression partielle vers le saccharose, peut-être à la suite de celle que l'on constate dans le rhizome d'une façon certaine. Dès le milieu de l'automne, et très soudainement, l'asphodéloholoside s'hydrolyse et les glucides totaux des tubercules subissent aussitôt une forte diminution, dont l'apparition nouvelle du saccharose marquera seule la fin en inaugurant un nouveau cycle. Au cours de ce second cycle, le saccharose fait place de nouveau à l'asphodéloholoside comme cela se passe dans la première génération.

Les variations de pouvoir rotatoire direct des sucres déféqués des tubercules reflètent clairement les différentes phases de cette évolution. Positif au moment de la prédominance du saccharose, il ne tarde pas à devenir nul, puis négatif; il garde sa valeur négative à peu près fixe jusqu'au début de la période d'hydrolyse, s'abaisse alors assez considérablement en raison de l'abondance d'un réducteur préformé fortement lévogyre, et revient ensuite progressivement à la valeur positive du début.

Les étapes de ce cycle paraissent caractériser les Asphodèles, quel que soit leur habitat, compte tenu, bien entendu, du décalage des périodes de végétation.

4° On ne trouve à l'asphodéloholoside aucun antécédent glucidique, ni aucun dérivé autre que le saccharose et ses produits d'hydrolyse. Sa synthèse (à partir du saccharose) et sa régression (en réducteur et peut-être en saccharose) ne peuvent être rattachées à des phénomènes diastasiques élucidés.

5° Le glucide spécial de l'Asphodèle peut être isolé sous forme de complexe barytique soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool faible, décomposable en grande partie, mais non totalement, par CO_2 .

Purifié, il est pratiquement incristallisable, extrêmement soluble dans l'eau et soluble en notable proportion dans l'alcool de titre élevé. Il ne peut être fractionné en plusieurs autres produits.

C'est un polyholoside de poids moléculaire un peu supérieur à 700 ; il se décompose avant de fondre nettement ; son pouvoir rotatoire en solution aqueuse est compris entre -18° et -19° .

6° Ses produits d'hydrolyse acide, dont le pouvoir rotatoire, voisin de -67° , est soumis, comme celui de ses congénères, à de petites fluctuations suivant le mode d'hydrolyse, ne renferment pas d'autres glucides que le lévulose, identifié, et un sucre aldéhydique. La proportion de ce dernier doit être de $1/3$, et il présente les caractères du glucose.

7° Très facilement hydrolysé par les ferments des moisissures, en particulier de *Aspergillus niger*, qui aboutissent au même terme que l'hydrolyse acide, il l'est aussi par la sucrase, mais incomplètement, lentement, et sans que cette hydrolyse limitée paraisse donner naissance à d'autres produits que ceux de l'hydrolyse complète.

8° Hydrolysé ou non, le sucre d'Asphodèle est totalement fermentescible, la valeur industrielle de cette fermentation restant subordonnée à des conditions d'un autre ordre.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ROGUIN. *C. R.*, 1854, **39**, p. 110.
 2. CLERGET. *C. R.*, 1854, **39**, p. 907.
 3. A. CHEVALIER fils. *J. de Chimie Méd., de Ph. et de Tox.*, 1855 (4), **1**, p. 353.
 4. CHEVASTELON. Contribution à l'étude des Hydrates de Carbone. *Thèse Doct. Sc.*, 1894.
 5. G. RIVIÈRE et BAILHACHE. *C. R.*, 1895, **121**, p. 659.
 6. LAFONT. Étude botanique et chimique de l'*Asphodelus ramosus* L. *Thèse Doct. Pharm.*, Montpellier, 1905.
 7. COUVREUR. *C. R. Soc. Biol.*, 1918, **81**, p. 40.
 8. LECLERC DU SABLON. *C. R.*, 1898, **127**, p. 970.
 9. SARVINI. *Ann. di Chimica appl.*, 1919, p. 1.
 10. WEHMER: Die Pflanzenstoffe. Iéna, G. FISCHER, 1911.
 11. CZAPECK. *Biochemie der Pflanzen*. 2^e éd., Iéna, 1913.
 12. DORVAULT. L'officine pharmaceutique, 1910.
 13. GREENISH. *Pharm. Journ.*, 1894 (3), **24**, p. 873.
 14. BOULOUMOY. Flore du Liban et de la Syrie. VIGOR, 1930.
 15. DUBRUNFAUT. *C. R.*, 1856, **42**, p. 803 et 1867, **64**, p. 764.
 16. H. COLIN. *C. R.*, 1918, **166**, p. 305 et 1920, **170**, p. 1010.
 17. A. AUGEM. Les glucides des Iris. *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1928.
 18. G. DUBAT. Étude des H. C. de réserve de quelques graines de Liliacées. *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1901-1902.
 19. H. COLIN. L'inuline chez les végétaux. *Rev. gén. Bot.*, **31**, p. 75 (tiré à part.).
 20. G. BERTRAND et A. MALLÈVRE. *C. R.*, 1894: **119**, p. 1012 et 1895, **120**, p. 110.
 21. L. MAQUENNE. *C. R.*, 1915, **161**, p. 617 et 1916, **162**, p. 145 et 207.
 22. G. BERTRAND et J. LABARRE. Sur l'acétolyse de la mannocellulose. *Bull. Soc. chim.*, 1928 (4), **46**, p. 311.
 23. H. COLIN et DE CUGNAC. *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 1926, **8**, p. 621.
 24. HILDT. *Bull. Soc. chim.*, 1920 (4), **27**, p. 690.
 25. G. BERTRAND. *Bull. Soc. chim.*, 1891 (6), p. 259.
 26. O. LIÉVIN. Les solutions alcalines d'Iode. *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1923.
 27. H. COLIN et LIÉVIN. *Bull. Soc. chim.*, 1918 (4), **24**, p. 403.
 28. PAUCHARD. *J. de Ph. et de Ch.*, 1926, **3**, p. 253.
 29. BOURQUELOT et BRIDEL. *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 1921, **3**, p. 217.
 30. E. BOURQUELOT. *Journ. Ph. et Ch.*, 1907 (6), **25**, p. 19.
 31. H. COLIN et CH. NEYRON DE MÉONS. *C. R.*, 1927, **185**, p. 1605.
 32. G. BERTRAND et P. THOMAS. Guide pour les Manipulations de Chimie Biologique. 3^e éd., Paris, DUNOD, 1919.
 33. M. CRAMER. Les sucres et leurs dérivés. Paris, DOIN, 1927.
 34. H. v. EULER. Chemie der Enzyme. München, BERGMANN, 1925-1928.
 35. L. MAQUENNE. Les sucres. Paris, GAUTHIER-VILLARS, 1900.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	3
Première partie : Étude générale des glucides de l'asphodèle	7
1. Morphologie des tubercules.	7
2. Techniques.	10
3. Evolution des glucides dans le tubercule.	15
4. Le rhizome.	22
5. Les parties vertes.	25
6. Autolyse.	27
Deuxième partie : L'Asphodéloside	31
1. Extraction et purification du principe lévogyre	31
2. Caractères physiques.	35
3. Hydrolyse acide.	36
4. Nature des produits d'hydrolyse.	37
5. Hydrolyse diastasique.	42
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	51
BIBLIOGRAPHIE.	53

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

- 1° Digestion des hydrates de carbone chez les vertébrés.
- 2° Genèse et transformations des lévulosanes chez les végétaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 octobre 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY
